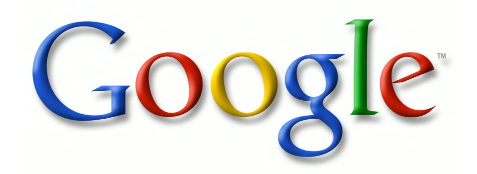




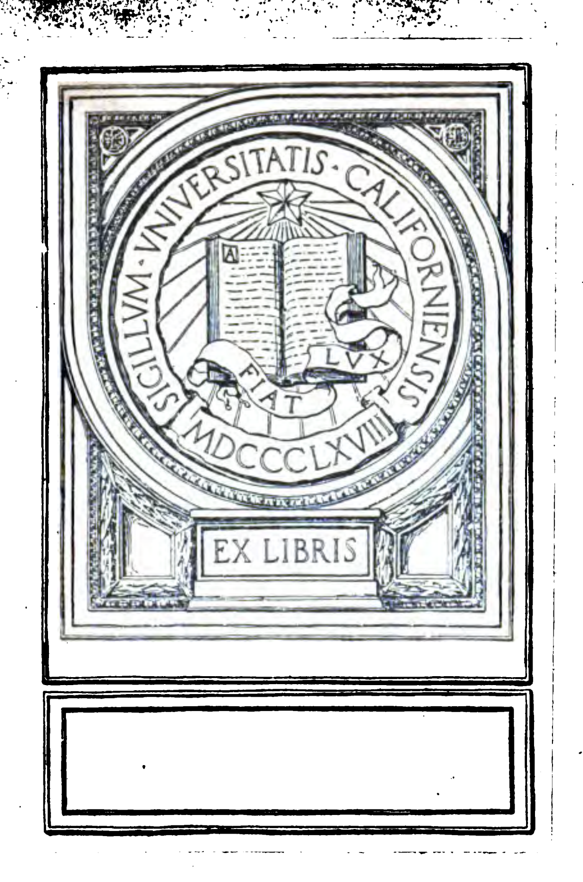
Lehrbuch der Photochemie

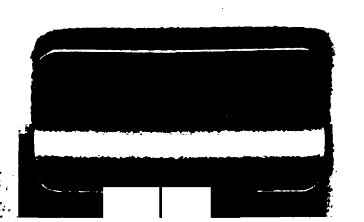
Dr. Alfred Benrath



Heidelberg

[illegible]


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

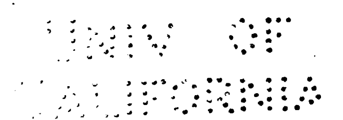


Lehrbuch der Photochemie

von

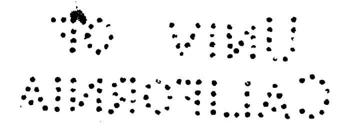
Dr. Alfred Benrath
a. o. Professor der Chemie an der Universität Königsberg i. Pr.





Heidelberg 1912
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 722.



Herrn Professor Dr. Klinger

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorwort.

In vorliegendem Lehrbuche der Photochemie habe ich mich auf die Besprechung chemischer Reaktionen, die unter dem Einflusse der Lichtstrahlen stattfinden, beschränkt. Die *chemische Optik*, welche die Beziehungen zwischen optischen Eigenschaften und der chemischen Konstitution der Substanzen beschreibt, habe ich nicht berücksichtigt, weil sie dem Gebiet der Photochemie fernliegt und zweckmäßig der Stöchiometrie zugerechnet wird. Auch die Spektralanalyse, die rein optische Phänomene beschreibt, kann nicht zur Photochemie gezählt werden. In dieser Hinsicht weicht dieses Buch von *Plotnikows* «Photochemie» (Halle, 1910) und *Schaums* «Photochemie und Photographie» (Leipzig, 1908) ab, dagegen schließt es sich in Bezug auf den Umfang des besprochenen Tatsachenmaterials eng an *Eders* unübertreffliches «Handbuch der Photographie» an. Die neuere Literatur wurde bis zum Oktober 1911 berücksichtigt. Leider kamen mir *Weigerts* Monographie über «die chemischen Wirkungen des Lichts» (Stuttgart 1911) und *Plotnikows* «Photochemische Versuchstechnik» (Leipzig, 1912) erst zu Gesicht, als vorliegendes Buch schon abgeschlossen war. Ich habe sie daher nur in beschränktem Maße benutzen können.

Bei den Literaturnachweisen habe ich mich der Abkürzungen bedient, die von der Deutschen chemischen Gesellschaft vorgeschlagen worden sind. Die in Betracht kommenden seien in folgender Tabelle zusammengestellt:

A. = (Liebigs) Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Bio. Z. = Biochemische Zeitschrift.

C. = Chemisches Zentralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = *Dinglers* polytechnisches Journal.
D. R. P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
Fr. = *(Fresenius')* Zeitschrift für analytische Chemie.
G. = Gazzetta chimica Italiana.
H. = *(Hoppe-Seylers)* Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
L. V. St. = Landwirtschaftliche Versuchsstation.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. Ch. S. = Proceedings of the Chemical Society.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della Reale Accademia dei Lincei.
Soc. = Journal of the Chemical Society of London.
W. = *(Wiedemanns)* Annalen der Physik.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.

Für die übrigen Zeitschriften sind leichtverständliche Abkürzungen gewählt worden.

Bei der Korrektur hat mich Herr cand. chem. A. v. Meyer in dankenswerter Weise unterstützt.

Königsberg i. Pr., im Februar 1912.

Alfred Benrath.

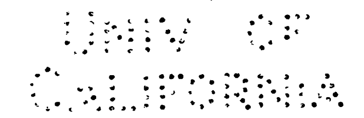
Inhaltsverzeichnis.

Vierter Teil.

Zusammenfassung der photochemischen Reaktionen.

Fünfter Teil.

Übersicht über die Kinetik und Statik photochemischer Reaktionen.



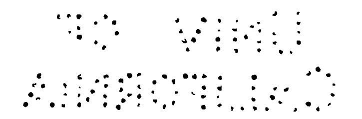
Einleitung.

Die Photochemie ist die Lehre von den chemischen Reaktionen, die unter dem Einflusse des Lichtes stattfinden. Der Begriff Licht muß dabei allerdings weiter gefaßt werden, als es im gewöhnlichen Sprachgebrauch geschieht. Man darf darunter nicht nur die Strahlen verstehen, die auf die Netzhaut einwirken und dadurch die Lichtempfindung auslösen, sondern man muß dazu alle chemisch wirksamen Strahlen rechnen, das sind diejenigen, welche eine Wellenlänge von den kleinsten Werten aufwärts bis etwa 1 μ besitzen. Strahlen, die größere Wellenlängen aufweisen, üben keine chemische Wirkung mehr aus.

Einen Überblick über das Gebiet der Strahlen mit bekannter Wellenlänge gewährt umstehende Tabelle.

In dieser Tabelle fehlen einige Gruppen von Energiestrahlen, die in ihrer chemischen Wirkung den Röntgen- und den ultravioletten Strahlen ähnlich sind, deren Wellenlänge man aber noch nicht bestimmen konnte. Es sind dies die Kathoden-, Kanal- und Radiumstrahlen. Wenn es auch nicht gelungen ist, die Eigenschaften dieser Strahlen mit Hilfe der Undulationstheorie zu beschreiben, so daß man sich veranlaßt sah, die Elektronentheorie zu Hilfe zu rufen, so muß man sie ihrem Wesen nach doch zu derselben Klasse von Erscheinungen rechnen wie die Strahlen mit bekannter Wellenlänge, die durch sie hervorgerufenen chemischen Reaktionen also zur Photochemie zählen.

Der Photochemiker hat nun zweierlei Aufgaben zu lösen: Erstens muß er feststellen, in welcher Weise Energiegehalt und Materie eines Systems durch die chemisch wirksamen Strahlen verändert werden, und zweitens muß er die Kinetik und Statik dieser Reaktionen ergründen.



Spektrum der strahlenden Energie.

Wellenlängen	Strahlenart	Entdecker
0,01—0,1 μμ 0,1—1,0 μμ	Röntgenstrahlen	Röntgen
1,0—100 μμ	unerforscht	—
100—1000 μμ	Lichtstrahlen	—
100 μμ	kürzeste ultraviolette Strahlen	Schumann 1893
200 μμ	ultraviolette Strahlen	Cornu 1878
200—400 μμ	„ „	Ritter 1801
400—800 μμ	sichtbares Licht	Newton 1666
800 μμ—1 μ	ultrarote Strahlen	Herschel 1800
1 μ—10 μ	Wärmestrahten	Langley 1886
10 μ—61,4 μ	„	Rubens 1896
108 μ	„	„ 1910
218 μ. 343 μ	„	„ 1911
343 μ—1 mm	unerforscht	—
4 mm	kürzeste elektrische Wellen	Lampa 1895
6 mm	elektrische Wellen	Lebedew 1895
1 cm—10 m	„ „	Hertz 1889 Lodge 1890 Righi 1894
10 m—1 km	„ „	—
1 km—10 km	„ „	Feddersen 1892
10 km—100 km	„ „	Tesla 1893
100 km—1000 km	„ „	Lodge 1888

Wenn man schließlich die Ergebnisse dieser Forschungen zusammenstellt, dann sieht man sich der interessanten Aufgabe gegenüber, ihre geschichtliche Entwickelung zu verfolgen. In keinem Lehrbuche darf die Geschichte der darin behandelten Wissenschaft fehlen, denn nur dann, wenn man das Wissen und die Geistesrichtung der Zeit, in welcher eine Entdeckung gelungen ist, kennt, kann man diese ihrem wahren Werte nach beurteilen. Andererseits regt das geschichtliche Studium oft zu neuen Forschungen an. Man findet manches verlassene Arbeitsgebiet, das mit Hilfe neuer Methoden erfolgreich erschlossen werden kann, und manchen abgebrochenen Gedankengang, den man im Besitze größerer Erfahrung durchzuführen vermag.

Erster Teil.

Ältere Geschichte der Photochemie.

Von den ältesten Zeiten bis Daguerre (1839).

§ 1.

Photochemische Entdeckungen bis zum Sturze der Phlogistontheorie.

In der Geschichte der Photochemie spiegelt sich der Werdegang der allgemeinen Chemie in großen Zügen wieder. Beide Wissenschaften beginnen mit der Entdeckung vereinzelter Reaktionen, dann folgt eine Periode, in der das ganze Interesse durch das Streben nach Vervollkommnung eines einzigen Prozesses absorbiert wird, — einerseits der Goldmacherkunst, andererseits der Photographie, — und schließlich machen sich beide Wissenszweige von den Fesseln des Handwerksmäßigen frei und werden ihrer selbst wegen erforscht. Zeitlich fallen diese Perioden nicht zusammen. Während die allgemeine Chemie auf eine mehr als tausendjährige Entwickelungszeit zurückblickt, ist die Photochemie kaum älter als hundert Jahre.

Die Ursache dafür, daß die Photochemie erst so spät zur Entwickelung kam, ist nicht darin zu suchen, daß photochemische Reaktionen selten und schwierig aufzufinden wären, sondern darin, daß der physikalische Lichtbegriff nur äußerst langsam bei den Chemikern Eingang fand.

Wenn man auch zu allen Zeiten die Sonne als die Mutter alles Lebens erkannt und verehrt hat, so war es doch hauptsächlich die von ihr ausgehende Wärme, die man als Ursache des Wachstums der Pflanzen ansah. Welch' ungeheure Rolle das Licht in dem großen Labo-

ratorium der Natur spielt, blieb unerkannt. Ebenso schrieb man andere auffallende Lichtreaktionen, besonders das Ausbleichen der Farben, der Wirkung der Sonnenwärme zu.

Als sich nun seit der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts die Chemiker mehr und mehr mit den physikalischen Begriffen vertraut gemacht, als die Pflanzenphysiologen festgestellt hatten, daß die chlorophyllführenden Gewächse sich nur in Gegenwart des Lichtes ernähren können, als die Chemiker eine große Zahl eigenartiger Lichtreaktionen aufgefunden hatten, da war die Möglichkeit für eine gedeihliche Entwickelung der Photochemie gegeben. Trotzdem blieb diese zunächst aus, weil andere wissenschaftliche Strömungen das Interesse der Chemiker für lange Zeit völlig absorbierten. Die reine Chemie beanspruchte gebieterisch alle verfügbaren Hilfskräfte, da sie damit beschäftigt war, die chemischen Stoffe zu systematisieren und damit eine der erstaunlichsten Arbeiten zu vollbringen, an die sich je der Menschengeist herangewagt hat.

Wenn auch erfahrungsgemäß ein aussichtsreiches Arbeitsfeld zahlreiche Forscher anzieht, so gibt es doch immer einzelne, die ihre eigenen Wege wandeln. Diese hätten also die wissenschaftliche Photochemie immerhin fördern können, wäre nicht ein neues Hemmnis eingetreten, nämlich die Entdeckung der Photographie. Diese neue Kunst, die so unbeholfen ihre ersten Schritte in die Welt hinaus tat, wurde sofort in ihrer ganzen Bedeutung erkannt. Jeder, der sich ihr widmete, war sicher auf seine Kosten zu kommen. Der Industrielle, der Kaufmann, der Techniker sowohl als auch der Gelehrte hofften, Gewinn aus der neuen Erfindung zu ziehen. Die wissenschaftliche Photochemie wurde vergessen, nur solchen Forschungen, welche die Photographie förderten, wurde Beachtung geschenkt, ja sogar der Begriff Photochemie wurde gleichbedeutend mit Photographie.

Erst als das Gebäude der organischen Chemie in der Hauptsache vollendet, und die Photographie prinzipiell ausgebildet war, da wurden Arbeitskräfte auch für die bis dahin vernachlässigten Gebiete frei, zu denen man die Photochemie wohl rechnen kann.

Daß unter dem Einflusse des Sonnenlichtes die Pflanzen besser gedeihen als im Dunkeln, daß sie nur im Lichte ihre grüne Farbe bekommen und daß ihre Früchte sich auf der Seite, die der Sonne zugewandt ist, lebhafter färben als an den dunkel gehaltenen Stellen, sind Beobachtungen, die jeder Bauer und jeder Gärtner unabhängig von der Wissenschaft macht und schon in den ältesten Zeiten gemacht hat. Auch das Bleichen von Geweben und das Ausbleichen von Farbstoffen ist eine so auffällige und verbreitete Erscheinung, daß sie immer wieder aufs neue beobachtet wird. Es versteht sich von selbst, daß die alten Kulturvölker sie gekannt haben.

Von besonderem Interesse waren sie für die Berufsstände, die aus diesen Wirkungen der Sonnenstrahlen Nutzen ziehen, oder die ihre Produkte vor deren schädlichem Einflusse schützen mußten. Daß Gärtner, Färber, Anstreicher usw. ihre Erfahrungen nicht schriftlich niedergelegt haben, ist nicht erstaunlich. Deshalb können diese Kenntnisse schon Jahrhunderte lang Gemeingut der Kulturvölker gewesen sein, ehe ein Philosoph wie *Aristoteles*, eine Philosophin wie *Eudoxia*, oder ein Architekt wie *Vitruvius*, sie in ihren Schriften erwähnten.

Ob bei diesen Vorgängen das Licht oder die Wärme der Sonne besonders wirksam ist, wurde nicht näher untersucht, da diese Frage von untergeordnetem Interesse war.

Das Mittelalter hindurch kam man in naturwissenschaftlichen Dingen nicht über *Aristoteles* hinaus. Als aber die Renaissance Befreiung von dem Zwang der Autorität der alten Philosophen brachte, begann auch für die Photochemie ein bescheidenes selbständiges Dasein. Man fing an, die Wirkung des Lichtes von derjenigen der Wärme zu unterscheiden. Im Gegensatz zu der Mehrzahl seiner Zeitgenossen wies *Ray*[1] darauf hin, daß die Blätter der Pflanzen nur dann grün werden, wenn sie dem Lichte ausgesetzt werden, während Wärme zu diesem Prozeß weniger nötig ist, und *Cole*[2], *Réaumur*[3] und *Duhamel du Monceau*[4] zeigten, daß gerade das Licht der Sonne, nicht die bei der Bestrahlung erzeugte Temperatur, aus dem Safte der Purpurschnecke auf Geweben die Purpurfarbe hervorbringt.

Man erkennt deutlich, daß die experimentelle induk-

tive Forschungsmethode, der die Physik so große Erfolge zu verdanken hatte, nun auch in den anderen beschreibenden Wissenschaften zur Herrschaft gelangt. Es wäre aber verfehlt, zu behaupten, damit seien die alchimistischen Bestrebungen schon aus der Welt geräumt gewesen. Diese haben sich, allerdings weniger bei den Gelehrten als bei den Laien, noch bis ins neunzehnte Jahrhundert hinein erhalten. So war es kein Wunder, daß zu Beginn des achtzehnten noch eifrig nach dem Elixier gesucht wurde.

Ein solches Allheilmittel erfand der russische Großkanzler Graf *Bestusheff* (1692—1766) in seiner «Tinctura toniconervina», die er in der Weise herstellte, daß er Eisenchlorid in Alkohol auflöste und die braune Lösung der Sonne aussetzte, bis sie entfärbt war. Besonders geheimnisvoll war der Umstand, daß die Tinktur nur im Sonnenlicht farblos blieb, während sie sich im Dunkeln bei Luftzutritt wieder gelb färbte. *Bestusheff*, der sein Elixier für teures Geld verkaufte, ahnte nicht, daß er eine für Wissenschaft und Technik gleich wertvolle Entdeckung gemacht, nämlich die Reduktion von Ferrisalzen zu Ferrosalzen im Licht aufgefunden hatte.

Alchimistische Spekulationen brachten auch den deutschen Arzt *Johann Heinrich Schulze* (1687—1744)[5] zu der Entdeckung einer der wichtigsten photochemischen Reaktionen, der Schwärzung der Silbersalze im Sonnenlicht.

Er beobachtete diesen Vorgang, als er den rätselhaften 1674 entdeckten «Balduinschen Phosphor» untersuchte. Da nun das von ihm aus Kreide und Scheidewasser hergestellte Präparat im Dunkeln nur wenig leuchtete, so suchte er es dadurch zu veredeln, daß er ein Salz des edlen Silbers hinzugoß. Er arbeitete zufällig an einem Fenster, durch welches die Sonne hereinschien. Als er nun die Silberlösung auf Kreide goß, bemerkte er, daß die belichtete Seite des Gemisches geschwärzt wurde, während die dem Licht abgewandte unverändert blieb. Daß nicht die Wärme, sondern das Licht der Sonne diese Umwandlung hervorrief, ersah er daraus, daß der silberhaltige Kreideschlamm im Dunkeln sich am heißen Ofen nicht veränderte. *Schulze* experimentierte weiter, indem er die Abbildung von Schablonen, die er

auf das Glas aufklebte, auf dem lichtempfindlichen Gemisch erzeugte.

In dieser Arbeit sehen wir die ersten Versuche, photographische Bilder zu erzeugen. Dennoch kann Schulze nicht als der Erfinder der Photographie bezeichnet werden, denn es war noch ein weiter Weg zu durchlaufen, ehe es gelang, statt auf silberhaltigem Kreideschlamm vergängliche Schriftzüge zu kopieren, in der Camera obscura erzeugte, haltbare Bilder herzustellen. Ein direkter Zusammenhang dieser ersten Arbeiten mit denjenigen, die zur Daguerreotypie geführt haben, besteht auch tatsächlich nicht. *Schulzes* Entdeckung wurde bald vergessen, und die Schwärzung einzelner Silbersalze im Licht wurde nacheinander von mehreren Forschern neu aufgefunden. *Hellot* (1685—1766)[6] zeigte, daß mit Silbernitrat imprägniertes Papier im Dunkeln weiß bleibt, sich im Lichte dagegen schwärzt. Die Violettfärbung des frisch gefällten Chlorsilbers wurde von *J. B. Beccarius* (auch Pater *Beccaria* genannt) (1716—1781)[7] festgestellt, aber die sorgsamsten Untersuchungen darüber stellte *Scheele* (1742—1786)[8] in seinen berühmten «Chemischen Abhandlungen von der Luft und dem Feuer» (1777) an. Abgesehen von der phlogistischen Beschreibungsform mutet diese Abhandlung völlig modern an. Es wird nicht nur die Tatsache festgestellt, daß sich Chlorsilber schwärzt, sondern auch ergründet, welche Substanzen bei diesem Vorgang gebildet werden: «Ich präzipitierte eine Silberauflösung mit Salmiak..... Das weiße, getrocknete Präzipitat färbte sich an der Sonne oberflächlich schwarz..... Darauf goß ich von dem kaustischen Ammoniakspiritus auf dieses, dem Ansehen nach schwarze Pulver und setzte es in Digestion. Dieses Menstruum löste sehr viel von dem Hornsilber auf, doch blieb ein zartes, schwarzes Pulver zurück. Dieses gewaschene Pulver wurde von einer reinen Salpetersäure größtenteils aufgelöst, welche dadurch flüchtig wird.... Also ist die Schwärze, welche das Chlorsilber vom Lichte erhält, reduziertes Silber.»

Weiter beobachtete *Scheele*, daß beim Belichten unter Wasser Chlorsilber Salzsäure abgibt, während unter Salpetersäure die Schwärzung ausbleibt. Auch bewies er, daß nur die Lichtstrahlen diese Reaktion hervorrufen,

während Wärme unwirksam ist. Von besonderer Wichtigkeit sind *Scheeles* Versuche über die Schwärzung des Chlorsilbers im Spektrum, aus denen hervorging, daß blaues und violettes Licht bedeutend intensiver wirkt als rotes, welches keine merkliche Schwärzung hervorruft.

An *Scheeles* Arbeiten schloß sich die Untersuchung von *Senebier* (1742—1809)[9] an, in der die relative Geschwindigkeit der Schwärzung unter dem Einflusse der einzelnen Lichtarten quantitativ verfolgt wurde.

Weiterhin wurde bekannt, daß Silbernitrat, das im reinen Zustande sich im Licht bedeutend langsamer zersetzt als Chlorsilber, in Gegenwart reduzierender Substanzen schnell in Silber verwandelt wird. Diese Beobachtung diente zu allerlei chemischen Scherzen. *Hellot* schlug vor, Silbernitrat als sympathetische Tinte zu benutzen. Wenn man nämlich weißes Papier mit dieser Tinte beschreibe und das Schriftstück in einer Büchse aufbewahre, so verändere es sich erst nach drei bis vier Monaten. Lege man es aber in die Sonne, so erscheine die Schrift im Verlaufe einer Stunde in schieferfarbigen Buchstaben. Die Tatsachen sind richtig beobachtet, während die Erklärung, die *Hellot* für das Phänomen gab, nicht glücklich ist. Er verkannte nämlich die spezifische Wirkung des Lichtes bei dem Vorgang vollständig. Die Sonne wirkt seiner Ansicht nach vermöge ihrer Wärme, welche die Säure des Silbernitrats zum Verdampfen bringt, während Schwefel, der in der Salpetersäure vorhanden sei, das Silber schwärze.

Später wurden in Büchern über chemische Zauberkunststücke ähnliche Vorschriften gegeben.[10] [11] Auch schlug man vor, Holz mit Silberlösung zu tränken und es so an der Sonne in Ebenholz zu verwandeln, oder in derselben Weise Elfenbein zu schwärzen, oder schließlich sein Gesicht damit in das eines Mohren zu verwandeln: «Man bestreiche das Angesicht mit Scheidewasser, worin fein Silber aufgelöst worden, ... und lasse sich hernach von der Sonne bescheinen: so wird man auf eine Zeit lang zum Mohren gemacht.»

Von diesen Scherzen aber wurde die ernste Forschung nicht überwuchert.

Scheeles Landsmann *Torbern Bergmann* (1735—1784)[12] erkannte die Lichtempfindlichkeit des schwefelsauren und

des oxalsauren Silbers und stellte den Satz auf, daß alle Silbersalze vom Licht zersetzt werden, daß aber die Intensität der Zersetzung stark wechselt.

Nachdem so die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze erkannt war, lag es nahe, auch bei den Salzen anderer Metalle nach dieser Eigenschaft zu suchen.

Man fand, daß sich den Silbersalzen die Quecksilbersalze analog verändern. Chlorür, Sulfat und besonders das Oxalat wurden als sehr empfindlich erkannt (*Bergmann*), der photochemischen Reduktion des Goldchlorids (*Scheele*) und der Ferrisalze (*Klaproth*, 1743—1817)[13] wurde größere Aufmerksamkeit geschenkt. Auch andere in die Augen fallende Zerlegungen chemischer Substanzen wie die Gelbfärbung der Salpetersäure (*Scheele*, *Priestley*, 1733—1804)[14] und die Zersetzung des Chlorwassers (*Berthollet*, 1748—1822)[15] wurden untersucht und teils der Phlogistonhypothese teils dem Lavoisierschen System entsprechend beschrieben und erklärt.

Besondere Schwierigkeiten bereitete in jener Zeit die Definition des Begriffes Licht. Für die Phlogistiker waren Licht, Wärme, Brennbarkeit und ähnliche Erscheinungen Stoffe, die sich mit anderen verbinden und von ihnen trennen können. Die verbreitetste Ansicht über das Wesen des Lichtstoffes ist diejenige, nach welcher Licht ein inniges Gemisch von Wärme und Phlogiston ist. Bei der Verbrennung organischer Stoffe und oft auch bei der Verkalkung der Metalle entweicht Licht, während die so behandelten Substanzen dephlogistisiert werden. Bringt man also zu Metallkalken Licht hinzu, so kann es geschehen, daß das phlogistonreiche Metall zurückgewonnen wird. Das ist bei den Silbersalzen der Fall.

Diese Auffassung mußte fallen, als durch *Lavoisiers* Reform das Phlogiston aus der Reihe der chemischen Substanzen verbannt wurde. Man unterschied fortan zwischen wägbaren und unwägbaren Stoffen. Unter letzteren verstand man die Erscheinungen, die wir jetzt Energiearten nennen, also Wärme, Licht usw. Als man nun mit Hilfe dieser neuen Vorstellungen die Bildung und Zersetzung der Silbersalze prüfte, erkannte man, daß Silber und Chlor unter Wärmeabgabe Chlorsilber liefern, und daß dieses unter Aufnahme von Licht in dieselben wägbaren Substanzen zurückverwandelt wird, aus denen

es entstanden ist. Diese Beschreibungsweise ging in die moderne energetische über, als die Wesensgleichheit von Licht und Wärme erkannt und das Gesetz von der Erhaltung der Energie aufgestellt worden war.

§ 2.
Erforschung chemischer Probleme in der Biologie der Pflanzen an der Wende des 18. Jahrhunderts.[1]

Die Entdeckung der gasförmigen Substanzen durch *Black* (1728—1799), *Priestley* und *Scheele*, die zum Sturz der Phlogistontheorie führte, gab den Anlaß zu einer Reihe pflanzenphysiologischer Untersuchungen, welche die Grundlage dessen bilden, was wir über die photochemischen Vorgänge in den Pflanzen wissen.

Daß die Blätter bei der Ernährung der Pflanzen eine Rolle spielen, ist eine Beobachtung *Malpighis* (1686)[2], die für die erstaunliche Unabhängigkeit dieses Forschers von der Tradition spricht. Die Art und Weise aber, in welcher die Ernährung vor sich geht, mußte ihm ebenso wie *Hales* (1748)[3] und *Wolff* (1723)[4] verborgen bleiben, da die chemischen Kenntnisse fehlten. Sieht man von *John Mayows* (1645—1679)[5] genialen Betrachtungen über die Zusammensetzung der Luft ab, so findet man in den Werken der damaligen Zeit naturgemäß die Anschauung vertreten, daß die Luft als Element im Sinne von *Aristoteles* aufzufassen sei. Wenn auch im Gegensatz dazu *Mayow* erkannte, daß die Luft nicht einheitlich ist, so fehlten ihm doch die Methoden, ihre Bestandteile voneinander zu trennen. So kommt es, daß *Mayows* Versuche uns erstaunlich vorkommen, weil wir sehen, wie weit dieser seltene Geist seiner Zeit vorausgeeilt ist; daß sie aber auf die Zeitgenossen nicht nachhaltig wirken konnten, weil sie andere Deutungen zuließen, als *Mayow* sie ihnen gab.

Erst als eine Methode ausfindig gemacht worden war, die Gase voneinander zu isolieren, war der Boden für die Untersuchung der Pflanzenernährung geebnet. Es ist *Priestleys*[6] Verdienst, auf diesem Gebiet bahnbrechend gewirkt zu haben.

Im Anschluß an *Blacks* Entdeckung der Kohlensäure fand *Priestley* in rascher Folge die größte Zahl der heute bekannten einfachen und zusammengesetzten Gase auf. Er lehrte sie durch geeignete Sperrflüssigkeiten und Absorptionsmittel voneinander zu trennen und sie mit Hilfe der von ihm beschriebenen pneumatischen Wanne in Gefäßen aufzufangen. So machte er sich mit den Eigenschaften der einzelnen Gase vertraut und beschrieb sie in mustergültiger Weise.

Die Untersuchung der Gase, die beim Atmen der Tiere entstehen, führten ihn auch zur Erforschung der Veränderungen, welche die Pflanzen in der Luft hervorrufen. Er fand, daß auch sie im Dunkeln die Luft verderben (ihr Sauerstoff entziehen), daß aber im Licht die Luft wieder verbessert wird. Dann stellte er fest, daß grüne Pflanzen im Sonnenlicht eine Gasart absondern, die fast völlig aus Sauerstoff besteht, daß aber Pilze diese Fähigkeit nicht besitzen. *Priestley* führte seine Versuche dem Physiologen *Ingenhouss* (1730—1799) vor, der dieselben zugleich mit einer Reihe eigener Entdeckungen veröffentlichte.

In *Ingenhouss'* «Abhandlung über die Pflanzen, ihre große Fähigkeit, die gewöhnliche Luft im Sonnenschein zu verbessern und sie im Schatten und bei Nacht zu verschlechtern (1779)»[7] sind die beiden nebeneinander verlaufenden Vorgänge der Assimilation und der Atmung glänzend und klar beschrieben. Es fehlte noch der Nachweis, daß die Atmung kontinuierlich, auch bei Tage vor sich geht, und daß ein kausaler Zusammenhang zwischen Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Sauerstoff besteht. Darauf hinzielende physiologische und chemische Forschungen ließen nicht lange auf sich warten und brachten bald den gewünschten Erfolg.

Von größter Wichtigkeit war zunächst die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Kohlensäure, die von *Lavoisier* untersucht wurde. Erst als man wußte, daß sie aus Kohlenstoff und Sauerstoff entsteht, konnte man die Vermutung aufstellen, daß der im Licht von den Pflanzen abgesonderte Sauerstoff aus der absorbierten Kohlensäure gebildet werde, daß also um so mehr Sauerstoff abgeschieden werde, je mehr Kohlensäure zur Verfügung steht. Diesen Nachweis hat *Senebier* (1742—

1809)[8] erbracht, indem er zeigte, daß in Wasser untergetauchte Pflanzenteile um so mehr Sauerstoff liefern, je reicher das Wasser an Kohlensäure ist.

Völlig geklärt wurde das Schicksal der Kohlensäure bei der Assimilation durch *Th. de Saussure* (1767—1845)[9], den größten Pflanzenbiochemiker aller Zeiten. Ihm gelang es, die beiden wichtigsten pflanzenphysiologischen Prozesse, die Assimilation und die Atmung sowohl begrifflich als auch experimentell voneinander zu unterscheiden.

Über «die Zersetzung des kohlensauren Gases durch die grünen Teile der Gewächse» spricht er sich folgendermaßen aus: «*Priestley* hat zuerst erkannt, daß die Blätter die Eigenschaft besitzen, die verdorbene Luft durch die Atmung zu verbessern, aber er ist nicht auf die Ursache dieser Erscheinung zurückgegangen. *Senebier* hat entdeckt, daß die Blätter das kohlensaure Gas zersetzen, indem sie sich den Kohlenstoff aneignen und das Sauerstoffgas ausscheiden. Er beobachtete, daß die frischen der Sonne ausgesetzten Blätter in Quellwasser oder in Wasser, welches leicht mit kohlensaurem Gas geschwängert war, solange Sauerstoffgas entwickelten, als kohlensaures Gas im Wasser vorhanden war. Er sah, daß die Blätter, als sie nach Erschöpfung des Gases in destilliertem Wasser dem Licht ausgesetzt wurden, keine größere Luftmenge entwickelten, als in ihrem Volumen enthalten gewesen sein konnte. Aber man hat die Produkte der Zersetzung des kohlensauren Gases noch nicht analysiert, man hat nicht bestimmt, ob die Menge des ausgeschiedenen Sauerstoffgases größer oder geringer oder gleich ist derjenigen, welche in die Zusammensetzung des kohlensauren Gases eingeht.»

Um diese Frage zu beantworten, stellte *Saussure* mit Pflanzen der verschiedensten Familien Versuche an, von denen nur der mit Immergrün (Vinca minor) ausgeführte hier erwähnt werden soll:

«Ich habe aus kohlensaurem Gas und gewöhnlicher Luft, in der das Phosphoreudiometer $^{21}/_{100}$ Sauerstoffgas anzeigte, eine künstliche Atmosphäre hergestellt, welche 5,746 Liter einnahm. Kalkwasser zeigte in derselben $7^1/_2$ Hundertstel kohlensaures Gas an. Das Luftgemisch war eingeschlossen in einem Rezipienten, der durch

feuchtes Quecksilber, d. h. Quecksilber, welches mit einer sehr dünnen Wasserschicht bedeckt war, um die Berührung dieses Metalls mit der die Pflanzen umgebenden Luft zu verhindern, abgesperrt war; denn ich habe sicher festgestellt, daß diese Berührung, was bereits von den holländischen Chemikern mitgeteilt wurde, dem Leben der Pflanzen bei lange dauernden Versuchen schädlich ist.

In diesen Rezipienten brachte ich sieben Immergrünpflanzen, von denen jede zwei Dezimeter hoch war; sie nahmen zusammen einen Raum von zehn Kubikzentimetern ein; ihre Wurzeln tauchten in ein besonderes Gefäß, welches 15 Kubikzentimeter Wasser enthielt; die Menge dieser Flüssigkeit unter dem Rezipienten war ungenügend, eine merkliche Menge kohlensauren Gases zu absorbieren, besonders bei der Temperatur des Raumes, die niemals unter 17° Réaumur sank.

Dieser Apparat wurde sechs Tage hintereinander von fünf bis elf Uhr morgens den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, welche stets abgeschwächt wurden, wenn sie zu intensiv waren. Am siebenten Tage nahm ich die Pflanzen, welche nicht die geringste Änderung erfahren hatten, heraus. Unter Berücksichtigung aller Korrekturen hatte sich das Volumen der Atmosphäre nicht verändert, wenigstens soweit man darüber bei einem Rezipienten von 1,3 Dezimetern Durchmesser urteilen kann, bei dem eine Differenz von 20 Kubikzentimetern kaum zu schätzen ist; darüber hinaus aber kann der Fehler nicht gehen.

Das Kalkwasser hat kein kohlensaures Gas mehr angezeigt, während das Eudiometer $24^1/_2$ Hundertstel Sauerstoff aufwies. Ich stellte einen ähnlichen Apparat mit reiner atmosphärischer Luft und der gleichen Zahl Pflanzen bei derselben Exposition auf; die Luft hat sich weder an Reinheit noch an Volumen verändert.

Es ergibt sich aus den hier angeführten eudiometrischen Beobachtungen, daß das Gemisch aus gewöhnlicher Luft und kohlensaurem Gas vor dem Versuch enthielt:

4199	ccm	Stickgas,
1116	»	Sauerstoffgas,
431	»	kohlensaures Gas,
5746	ccm.	

Dieselbe Luft enthielt nach dem Versuch:

4338	ccm	Stickgas,
1408	»	Sauerstoffgas,
0	»	kohlensaures Gas,
5746	ccm.	

Das Immergrün hat also 431 Kubikzentimeter kohlensaures Gas verarbeitet oder verschwinden lassen; hätte es alles Sauerstoffgas wieder ausgeschieden, so würde es ein dem verschwundenen Volumen kohlensauren Gases gleiches Volumen gebildet haben; da es jedoch nur 292 Kubikzentimeter Sauerstoffgas entwickelt hat, so hat es demnach 139 Kubikzentimeter Sauerstoffgas bei der Zersetzung des kohlensauren Gases assimiliert und 139 Kubikzentimeter Stickgas gebildet.»

Bei ähnlichen Versuchen mit Wasserminze (Mentha aquatica L.), Weiderich (Lythrum Salicaria), Kiefer (Pinus genevensis) und Opuntia (Cactus opuntia) ergaben sich ähnliche Resultate. Jedesmal wurde an Stelle der assimilierten Kohlensäure Sauerstoff und Stickstoff ausgeschieden.

«Die vorstehenden Beobachtungen beweisen, daß die Pflanzen in geschlossenen Gefäßen kohlensaures Gas zersetzen, wenn es mit der atmosphärischen Luft in einem höheren Verhältnis gemischt ist, als es natürlich in ihr vorkommt.

Es ist jetzt der geeignete Augenblick nachzuforschen, ob sie diese Zersetzung auch in freier Luft bewirken, die kaum mehr als $^1/_{100}$ ihres Volumens an kohlensaurem Gas enthält. *Hassenfratz* hat in einer Abhandlung über die Ernährung der Gewächse (Annales de Chimie vol. 13) die Ansicht zu begründen versucht, daß die Pflanzen, welche in reinem Wasser und freier Luft wachsen, ihr Volumen allein mit Hilfe des Wassers vergrößern, und daß sie nach ihrer Entwicklung an Kohlenstoff eine absolut geringere Menge enthalten, als in ihren Samen. Ich stellte mehrere Versuche an, welche nur Ergebnisse geliefert haben, die denen dieses Verfassers gerade entgegengesetzt sind.

Ich ließ die Wurzeln mehrerer Pfefferminzen (Mentha piperita) in mit destilliertem Wasser gefüllte Flaschen tauchen und diese Pflanzen in der Sonne vor

Regen geschützt auf einem außerhalb eines Fensters befindlichen Blumenbrette vegetieren. Als ich einige dieser Pflanzen zu gleicher Zeit und an demselben Ort ausriß und trocknete, überzeugte ich mich davon, daß 100 Gewichtsteile von ihnen, welche ich in destilliertem Wasser vegetieren lassen wollte, 40,29 Teile Trockensubstanz enthielten, von denen nach der Verkohlung 10,96 Teile Kohle übrig blieben.

100 Gewichtsteile Pfefferminze wogen nach einer Vegetationsdauer von zwei und einem halben Monat in freier Luft grün 216 Teile; bis jetzt lehrt aber diese Gewichtszunahme nichts, da sie vielleicht der Vermehrung des Vegetationswassers zuzuschreiben ist, das bei den Pflanzen stets zunimmt, wenn sie an einen feuchteren Ort verpflanzt werden, als derjenige war, an welchem sie vorher wuchsen. Durch das Trocknen bei Lufttemperatur gingen sie auf 62 Gewichtsteile zurück. Die Pflanzen vergrößerten also mit Hilfe von Luft und Wasser ihre Trockensubstanz um 21,71 Teile. Diese 62 Teile lieferten bei der Verkohlung 15,78 Teile Kohle oder 4,82 Teile mehr, als sie geliefert haben würden, wenn sie nicht in destilliertem Wasser vegetierten. Als ich unter gleichen Verhältnissen die nämlichen Pflanzen an einem schwach erleuchteten Ort vegetieren ließ, fand ich, daß sie eine kleine Menge ihres Kohlenstoffs verloren hatten. Vielleicht ist die Abwesenheit von Licht die Ursache der von *Hassenfratz* erhaltenen Ergebnisse gewesen.»

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, daß die Pflanzen nur im Licht Kohlenstoff aus Kohlensäure assimilieren, und daß sie dabei Sauerstoff und Stickstoff abgeben.

«Indem die Blätter Sauerstoffgas aushauchen, entwickeln sie immer Stickgas; sie bilden dasselbe in merklicher Menge nur im Lichte und fast im Verhältnis des kohlensauren Gases, welches sie zersetzen. Die Blätter, welche am längsten ohne zu leiden eine sehr feuchte Atmosphäre ertragen können, entwickeln das reinste Sauerstoffgas; hierher gehören die Sumpfpflanzen. Welches Gewächs man auch immer zu diesen unnatürlichen Versuchen bestimmt, im Anfang des Versuchs ist das entwickelte Sauerstoffgas stets weniger verdorben als am Ende. Diese Beobachtungen zeigen, daß das Stickgas

aus der Substanz der Pflanze selbst stammt. Ich würde geneigt sein zu glauben, daß dies Gas, welches zum reinen Sauerstoffgas Verwandtschaft besitzt, durch ihn in um so größerer Menge in das Innere der Blätter geführt wird, je matter die Pflanze vegetiert. Man begreift, warum die Blätter viel weniger Stickgas in atmosphärischer Luft entwickeln, der man kein kohlensaures Gas beigemischt hat; denn sie treten mit dem reinen Sauerstoffgas weniger in Berührung: das Sauerstoffgas der atmosphärischen Luft ist mit Stickgas, welches sich natürlich in ihr findet, gesättigt.

Das in verschiedenen Verhältnissen der atmosphärischen Luft zugefügte kohlensaure Gas begünstigt die vegetierende Pflanze aber nur soweit, als diese eine Zersetzung des kohlensauren Gases bewirken kann. Sie schadet in demselben Verhältnis der Keimung, wie sie den entwickelten Pflanzen natürlich ist; sie begünstigt in der Sonne das Vegetieren der letzteren und wird ihnen im Finsteren schädlich.»

Durch diese Arbeiten hat *Saussure* die Kohlenstoffassimilation als typische Lichtreaktion gekennzeichnet. Kohlensäure wird im Licht absorbiert, und Sauerstoff ausgehaucht. Die Bildung des Stickstoffs ist ein sekundärer Vorgang, der je nach der Pflanzenart mehr oder weniger in den Vordergrund tritt. Nach diesen Entdeckungen suchte nun *Saussure* den zweiten wichtigen Lebensprozeß der Pflanzen, die Sauerstoffatmung, zu erforschen. Er stellte fest, daß an diesem Vorgang das Licht keinen Anteil hat, daß vielmehr sowohl im Dunkeln als auch im Licht Sauerstoff aufgenommen und Kohlendioxyd abgegeben wird. Letzteres wird im Lichte sofort zur Assimilation weiter verbraucht. Atmung und Assimilation sind demnach zwei voneinander unabhängige Prozesse, die nebeneinander verlaufen.

Es ist hier nicht der Ort, auf die zahlreichen anderen pflanzenphysiologischen Untersuchungen *Saussures* einzugehen. Alle sind mit gleicher Meisterschaft ausgeführt und interpretiert worden. Die Ernährungslehre der Pflanzen ist durch sie gegründet und auf sichere experimentelle Basis gestellt worden.

Trotzdem entsprach die Aufnahme, die *Saussures* gewaltiges Werk fand, nicht seiner Bedeutung. Nur

wenige Forscher erkannten den ungeheuren Fortschritt, den es brachte.[10] Reichlich ein halbes Jahrhundert hat es gedauert, bis das Verdienst dieses großen Mannes gewürdigt werden konnte. Die Kenntnis der photochemischen Vorgänge in den Pflanzen ist auch heute noch nicht weit über die durch *Saussure* vermittelte hinausgegangen. Obwohl es wahrscheinlich ist, daß die Pflanzen sich hauptsächlich photochemischer Reaktionen beim Aufbau der Reservestoffe bedienen, ist der chemische Verlauf dieser Synthesen noch nahezu unbekannt. Erst in den letzten Jahrzehnten haben Versuche eingesetzt, zunächst vereinzelt, dann systematisch, die sich die Ermittelung solcher Vorgänge als Ziel gesteckt haben.

§ 3.

Photochemische Forschungen von Lavoisiers Zeit bis zur Erfindung der Daguerreotypie (1839).

Die Arbeiten *Saussures* muten den Leser wie moderne Forschungen an. Man vergißt bei ihrer Durchsicht, daß man es mit Arbeiten zu tun hat, die eben an der Schwelle der Neuzeit entstanden sind. Tatsächlich sind sie einzig in ihrer Art. Die anderen zu jener Zeit entstandenen photochemischen Abhandlungen entsprechen mehr dem Bilde, das man sich von Versuchsergebnissen zu machen pflegt, die in einer Periode erhalten wurden, in welcher die experimentelle Methodik und die Begriffsbildung der Wissenschaft noch in den Kinderschuhen steckten: Einzelne Beobachtungen werden beschrieben, eine dem Stande der Wissenschaft entsprechende Erklärung wird für den einzelnen Fall versucht, die Gleichartigkeit einander analoger Vorgänge häufig verkannt, die scheinbare Gleichartigkeit über Gebühr betont.

In dieser Hinsicht überaus lehrreich ist die Geschichte unserer Kenntnis von den Erscheinungen, die man unter dem Sammelnamen des «Bleichens» organischer Substanzen im Lichte vereinigt hat. Allen gemeinsam ist die Änderung der Farbe, einer physikalischen Eigenschaft, woraus man auf eine chemische Veränderung schließen kann. Über die Art des chemischen Vorgangs kann man aber nichts daraus entnehmen, da die verschiedenartigsten

chemischen Reaktionen zu demselben Ergebnis führen können. Die Natur der chemischen Reaktionen festzustellen, war in den meisten Fällen unmöglich, da die zu solch subtilen Untersuchungen nötigen Vorarbeiten fehlten. Deshalb begnügte man sich damit, die Farbänderungen im Licht als Ausbleichreaktionen zusammenzufassen und ihnen eine dem damaligen Stande der Wissenschaft entsprechende Erklärung zu geben.

Es ist leicht verständlich, daß man rein mechanistischen Erklärungen vor chemischen, deren Gesetze noch nicht erforscht waren, den Vorzug gab. Ein charakteristisches Beispiel dafür gibt *Scheuchzer* (1672—1733)[1] in seiner «Physika oder Naturwissenschaft»: «Durch vielmaliges Waschen und Trocknen wird die Leinwand weiß, weilen nämlich durch die Befeuchtung allerhand Unreinigkeiten von denen wässerigen Teilen verschlungen und bei erfolgender Tröcknung sammt diesen aus denen Löchlein der Tücher weggejaget werden, daher denn diese bei erfolgendem Verlust der ihnen anklebenden irdischen Unreinigkeiten notwendig säuberer und weißer werden. Die lebhaften und hohen Farben an seidenem und taffetenem Zeuge verlieren sich leichtlich an freyer Luft und noch eher an der Sonne, von denen sie, wie man zu reden pflegt, ausgezogen werden; welches nämlich also zugehet, daß durch kräftige Wirkung der Sonnenstrahlen die kleinsten Farbteilchen, so den Seiden- oder anderen Fäden anhängen, nach und nach weggejagt und eigentlich zu reden, gleichsam abgeschaben werden.»

Demnach wurde das Bleichen der Farbstoffe so erklärt, als verschwinde ihre Materie unter dem Einflusse des Lichtes. *Richter* drückt sich in seinem «Lehrbuch einer für Schulen faßlichen Naturkunde» (1769)[2] so aus, als sei das Bleichen der Farbstoffe gleichbedeutend mit einem «Wegfliegen» oder «Verschießen» ihrer kleinsten Teilchen.

Will man diese Erklärungsweise ihrem ganzen Wert nach würdigen, so muß man bedenken, daß sie in einer Zeit entstand, in der die mittelalterliche Prinzipienlehre noch unvergessen war. Das färbende Prinzip wurde stofflich aufgefaßt, und daher konnte die Farbe nur zugleich mit diesem Stoff verschwinden. Die Anschauung, daß eine Substanz ihre Masse beibehalten und sich doch so

verändern kann, daß sie ihre Farbe verliert, brach sich erst ganz langsam Bahn. Um so mehr muß man den klaren Blick von *G. Bonzius*[3] bewundern, der 1757 darauf hinwies, daß das «Verschießen» der Farbstoffteilchen nicht der Grund des Ausbleichens sein könne, da ein auf Papier gelegtes buntes Band auf beiden Seiten verbleichen könne, ohne daß Farbstoffteilchen auf das Papier hinübergeschleudert würden. Da aber die Zeit noch nicht gekommen war, in der eine bessere Erklärung an die Stelle der alten treten konnte, so blieb diese noch lange Zeit die herrschende.

Die Angaben über die Veränderung der Farben im Licht finden sich zum größten Teil in technologischen Schriften über Malerei und Färberei. Manchmal wirkt nur das Licht entfärbend wie beim Zinnober. Manchen Farben ist die Luft schädlich, besonders in Gegenwart von Licht. Will man sie dennoch anwenden, so muß man sie durch Lack vor der Luft schützen. Man sieht an diesem Beispiel, wie die Technik oft empirisch ihren Zweck erreicht, längst bevor die Forschung in der Lage ist, diese Maßnahmen wissenschaftlich zu begründen.

Man findet zahllose Angaben über die bleichende und zerstörende Wirkung der Sonnenstrahlen in der Literatur des 18. Jahrhunderts verstreut. Sie bieten aber außer der Erwähnung der Tatsache nichts Bemerkenswertes. Noch ein Jahrhundert unermüdlicher Arbeit war nötig, ehe man eine ausreichende chemische Erklärung dieser bedeutsamen Erscheinungen liefern konnte.

Für wissenschaftliche Zwecke wurde das Ausbleichen von Farbstoffen zum ersten Male von *Saussure* verwertet, der auf Grund dieser Erscheinung ein chemisches Aktinometer konstruierte. Sein Ziel war es, den Unterschied der Lichtstärke auf hohen Bergen und im Tal zu pflanzenphysiologischen Zwecken zu messen. Er setzte gefärbte Seidenbänder der Sonnenwirkung aus und fand, daß auf den Bergen die Farbe eher verschwand als unter ähnlichen Bedingungen im Tal.

Die photochemischen Einzelbeobachtungen häuften sich. Obwohl *Bergmann* schon darauf hingewiesen hatte, daß wahrscheinlich alle Silbersalze lichtempfindlich seien, führte man diese Tatsache für jedes neu entdeckte Silbersalz von neuem an. So wies *Vauquelin*[4] 1798 auf

die Farbänderung des Silberchromats und des Zitrats[5] hin, und *Buchholz*[6] erkannte die Schwärzung des reinen Karbonats im Licht.

Die Untersuchungsmethoden der anorganischen Chemie wurden mehr und mehr vervollkommnet. Große Analytiker wie *Proust*, *Berthollet*, *Vauquelin*, *Marggraf* zeigten den Weg, auf dem man erkennen konnte, aus welchen Bestandteilen neu entdeckte Stoffe zusammengesetzt waren.

Die Verbindungen der Metalle und der Metalloide wurden systematisch nach bestimmten Regeln hergestellt, und ihre Eigenschaften beschrieben. Eine der ergebnisreichsten Perioden der Chemie begann. Dennoch wurden photochemische Forschungen nur nebenbei betrieben und erwähnt. Manchmal tauchen in Handbüchern der Färberei Angaben über unechte Farben auf, hin und wieder wird eine lichtempfindliche Substanz oder Mischung entdeckt. *Abildgaard* (1797)[7], *Leroux* (1798)[8] und *Harup* (1798)[9] fanden, daß Quecksilberoxyd im Licht in Metall und Sauerstoff zerfällt, *Böckmann* (1800)[10] erkannte die Umwandlung des gelben Phosphors in den roten, *Le Sage* (1803)[11] beobachtete die «Verwitterung» des natürlichen Realgars im Licht.

Gehlen untersuchte (1804)[12] die Einwirkung des Lichtes auf Lösungen von Metallchloriden in Ätheralkohol. Er erkannte, daß Ferrichlorid, Kuprichlorid, Platinchlorid und Uranchlorid zu den entsprechenden Oxydulsalzen reduziert werden, während gleichzeitig Chloräther gebildet wird. Das eigentliche Oxydationsprodukt des Alkohols, den Aldehyd fand er nicht, was nicht zu verwundern ist, da dessen Eigenschaften erst viel später von *Liebig* genauer untersucht worden sind. Aber den eigentümlichen Geruch des Aldehyds «nach Salpetersäure» hat schon *Gehlen* wahrgenommen.

Diese Einzelbeobachtungen wurden im Jahre 1806 von *Link* und *Heinrich*[13] gesammelt und klassifiziert, so weit es die chemischen Kenntnisse zuließen. Diese beiden Forscher hatten sich nämlich der Arbeit unterzogen, eine von der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg ausgeschriebene Preisfrage zu beantworten. Dem Wortlaut derselben gemäß sollte erforscht werden, welche Eigenschaften man dem Lichtstoff als Materie zuschreiben müsse, in welcher Verwandtschaft er mit

anderen organischen Körpern zu stehen scheine, und welche Modifikationen und Erscheinungen diese Substanzen infolge der Verbindungen zeigen, welche der Lichtstoff mit ihnen eingegangen ist.

Diese Preisaufgabe bedeutet eine Etappe in dem großen Kampfe, den die *Newton*sche Emissionstheorie des Lichtes mit der Undulationstheorie in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts ausfocht, und der schließlich mit dem Sieg der letzteren endete. Der Wortlaut des Ausschreibens läßt vermuten, daß die Akademie auf dem Boden der *Newton*schen Anschauung stand. Wir erkennen leicht, daß die Chemiker der damaligen Zeit nur in ganz bescheidenem Maße an diesem Kampfe teilnehmen konnten, da energetische Forschungen noch vollständig fehlten. Die einzige Frage, die beantwortet werden konnte, war die nach den Veränderungen, welche die Substanzen im Lichte erleiden. Ob das Licht sich mit den Stoffen dabei vereinigt, konnte nicht nachgewiesen werden, da die Unterscheidungsmöglichkeit zwischen endo- und exoenergetischen Vorgängen fehlte. Ob schließlich das Licht als Materie aufgefaßt werden kann, hängt von der Definition dieses Begriffes ab.

Von den Bearbeitern der Frage konnte also nur eine Sichtung des vorhandenen experimentellen Materials und einige neue Versuche erwartet werden. *Link* und *Heinrich* haben diese Aufgabe erfüllt. Sie zeigten, daß das Licht, und zwar unter Umständen alle Strahlen vom infraroten bis zum ultravioletten Teile des Spektrums, oxydieren und reduzieren könne, daß aber aus dem geringen Versuchsmaterial eine Verallgemeinerung noch nicht möglich sei.

Diese Mäßigung steht in wohltuendem Gegensatz zu den theoretischen Betrachtungen von *Madame Fulhame*[14] und *Rumford*[15], die aus einigen Reaktionen, die sowohl im Licht als auch im Dunkeln in der Wärme vor sich gehen, den Schluß zogen, Licht und Wärme seien in ihren chemischen Wirkungen nicht voneinander verschieden. Diese Schlußfolgerung war um so erstaunlicher, als eine große Anzahl echter Lichtreaktionen aufgefunden und beschrieben worden waren, ehe *Rumford* seine Versuche begann.

Wenn auch die von *Link* und *Heinrich* gelieferte Zusammenstellung ihren eigentlichen Zweck, das Wesen

des Lichtstoffes zu ergründen, nicht erreicht hat, und nicht erreichen konnte, so war sie doch für die Photochemie von nicht zu unterschätzender Bedeutung. Sie wirkte wie jede derartige Zusammenfassung anregend auf andere Forscher. Mancher mag durch sie auf dieses Forschungsgebiet aufmerksam geworden sein, manchen mag die genaue Kenntnis des Vorhandenen von überflüssigen Wiederholungen abgehalten haben.

Es sei nun dahingestellt, ob ein solcher Einfluß nachweisbar ist oder nicht. Jedenfalls beginnt kurz nach dem Erscheinen der Preisschrift eine Reihe bedeutender photochemischer Arbeiten, die zeitlich etwa mit der Erfindung der Photographie abschließt.

Im Anschluß an *Berthollets* Entdeckung, daß Chlor sich mit Wasser im Sonnenlicht bedeutend rascher umsetzt als im Dunkeln, begann *Gay-Lussac* mit seinen Schülern, die Einwirkung der Halogene auf Wasserstoff und wasserstoffhaltige Verbindungen im Sonnenlicht zu untersuchen. Diese Versuche bilden einen Teil der großen Arbeit, in welcher nachgewiesen wurde, daß Chlor nicht als Oxyd eines unbekannten Elementes sondern selbst als Element aufgefaßt werden müsse. Daß *Gay-Lussac* und *Thénard*[16] zu Beginn ihrer Forschungen das Chlor noch als Verbindung auffassen, geht aus der Deutung hervor, die sie der Einwirkung des Chlors auf Wasser geben: «Wir haben hier also einen Körper kennen gelernt, der an sich weder durch Licht noch durch Wärme zu zersetzen ist, aber unter Mitwirkung von Wasser durch jedes der beiden sehr leicht zerlegt wird. . . . Vergleicht man die Wirkungen des Lichtes mit denen der Wärme, so kann man nicht umhin, zuzugeben, daß überhaupt beide die gleiche Wirkung hervorbringen. Diesen Schluß hat schon Graf *zu Rumford* gezogen.»

Zu demselben Schluß kamen *Gay-Lussac* und *Thénard*, als sie Chlor und Wasserstoff aufeinander einwirken ließen und fanden, daß sowohl in der Hitze als auch im Licht Salzsäure gebildet wird. Sie beschreiben den photochemischen Versuch folgendermaßen: «Wir machten zwei Mischungen, deren jede aus gleich viel oxygeniertsalzsaurem Gas und aus ebensoviel Wasserstoffgas bestand. Die eine setzten wir an einen vollkommen dunklen Ort, die andere in das Sonnenlicht, welches an diesem

Tage sehr schwach war. Nach mehreren Tagen war die Farbe der ersteren noch grün, und die Mischung schien keine Veränderung erlitten zu haben. Die zweite wurde dagegen in weniger als einer Viertelstunde völlig entfärbt und war fast ganz zersetzt.... Wir machten aufs neue Mischungen teils mit Wasserstoff, teils mit ölbildendem Gas und setzten beide Mischungen in die Sonne; dieses war kaum geschehen, so entzündeten sie sich plötzlich mit einer äußerst starken Detonation und zertrümmerten die Flaschen, deren Bruchstücke weit umhergeschleudert wurden. Zu unserem großen Glücke hatten wir diesen Versuchen nicht recht getraut und im Voraus Maßregeln der Vorsicht genommen, um uns gegen jeden Zufall zu sichern.»

Nach diesen Ergebnissen, denen sich noch eine Reihe anderer zugesellten, stand für *Gay-Lussac* der Satz fest, daß das Licht keine Veränderungen hervorrufe, die sich nicht auch bei hohen Temperaturen vollziehen. Daß diese Verallgemeinerung nicht am Platze ist, geht aus den schon erwähnten Zersetzungen der Silbersalze hervor, die wie viele andere Reaktionen in bestimmtem Sinn nur im Licht verlaufen. Darauf wies *Davy* (1812) hin, als er in seinem Werke über die «Elemente des chemischen Teiles der Naturwissenschaften» die chemischen Lichtwirkungen besprach.

Eine Ergänzung der *Gay-Lussac*schen Arbeiten lieferte *Davy* (1812)[17] in der Entdeckung, daß Kohlenoxyd sich im Lichte mit Chlor verbindet, was von *Gay-Lussac* geleugnet worden war. Fernerhin fand *Faraday* (1821)[18], daß aus ölbildendem Gas und Chlor bei intensiver Belichtung und großem Chlorüberschuß Kohlenstoffperchlorid gebildet wird, ebenso wie nach *Henrys* Angaben aus Chlor und Methan, die im Dunkeln nicht miteinander reagieren.

Nachdem *Davy* erkannt hatte, daß das von *Courtois* (1811) entdeckte Jod mit dem Chlor in seinen Reaktionen große Ähnlichkeit besitzt, lag es nahe, auch seine Lichtempfindlichkeit zu prüfen. Wenn auch Jod viel weniger heftig reagiert als Chlor, so verbindet es sich doch, wie *Faraday* (1821)[19] entdeckte, leicht mit ölbildendem Gas im Sonnenlicht. Dasselbe ist der Fall mit dem von *Balard* (1826) entdeckten Brom.

Die Einwirkung von Chlor auf Cyanwasserstoff wurde von *Serullas* (1827)[20] aufgefunden.

Aus diesen Untersuchungen kann man erkennen, daß Halogenierungen organischer Substanzen entweder im Licht leichter verlaufen als im Dunkeln oder nur im Lichte vor sich gehen. Man leitete daraus die Regel ab, daß man Chlorierungsversuche immer in der Sonne vornehmen solle. Sieht man von der Explosion des Chlorknallgases ab, so boten diese Versuche zunächst kein besonderes Interesse dar. Erst als *Dumas* (1839)[21] durch Chlorieren der Essigsäure die Trichloressigsäure darstellte, gewannen sie an Bedeutung. Über seine Versuchsanordnung macht *Dumas* folgende Angabe: «Ich bereite, um die neue Säure zu erhalten, trocknes Chlor in Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln zu fünf oder sechs Liter und bringe auf das Liter Chlor höchstens neun Dezigramm kristallisierbare Essigsäure hinein. Sind die Flaschen gut verschlossen, so werden sie an einen Ort gestellt, wo sie den ganzen Tag über der Einwirkung der direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt sind. Bald zeigen sich im Gefäße weiße Dämpfe, Tröpfchen einer dichten Flüssigkeit kondensieren sich an dem oberen Teile desselben, und das Chlor verschwindet nach und nach. In den heißen Sommertagen ist die Reaktion so plötzlich, daß die Flaschen eine Explosion veranlassen können. Jedoch ist dieser Zufall äußerst selten und tritt niemals im ersten Augenblicke ein, wo die Flaschen dem Sonnenlichte ausgesetzt werden.... Wenn man die Flaschen öffnet, so entweicht ein Gas, welches offenbar darin komprimiert war, und welches aus Chlorwasserstoffsäure in großer Menge, aus Kohlensäure und endlich aus einem reizenden und erstickenden Dampfe besteht, welcher dem gasförmigen Chlorkohlenstoffe sehr ähnlich ist... Die Oxalsäure, welche die Flüssigkeit immer enthält, kristallisiert zuerst heraus, sodann die Chloressigsäure.»

Diese Entdeckung gab die Anregung zu zahlreichen Photochlorierungen, auf Grund deren die «Substitutionsregeln» in organischen Stoffen aufgestellt werden konnten. Einer neuen Art der Formulierung mußte das elektrochemische dualistische System von *Berzelius* weichen. Es begann eine arbeits- und kampfesfrohe Periode, in der es gelang, unter unendlichen Mühen ein neues um-

fassendes System aufzubauen, das weniger schematisch als das alte, weitgehenden Anforderungen gerecht wird und eine noch nicht zum Stillstand gekommene Entwicklungsfähigkeit besitzt.

Neben den Photochlorierungen, die für die Entwickelung der theoretischen Chemie von größter Bedeutung gewesen sind, gesellten sich zahlreiche Beobachtungen besonders über die Reduktion von Metallsalzen in Gegenwart organischer Substanzen zu den alten hinzu. Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Wirkung der einzelnen Lichtarten wurden in großer Zahl ausgeführt, brachten aber kaum prinzipiell neues Material. Je nach der Reaktion, die untersucht wurde, ergab sich ein anderes Maximum der Wirksamkeit. Meistens aber lag dasselbe im violetten oder ultravioletten Teil des Spektrums.

Diese Forchungen führten zu folgender praktischen Anwendung: So lange man nur ganz im allgemeinen wußte, daß Präparate im Licht verderben, bewahrten die Apotheker dieselben entweder in hölzernen Büchsen oder in schwarz angestrichenen Gläsern auf. Da aber der schwarze Lack leicht abgestoßen wird, so war diese Aufbewahrungsart nicht ganz sicher. Als man aber erkannt hatte, daß gelbe und rote Strahlen chemisch fast unwirksam sind, verwandte man, dem Vorschlag *v. Torosiewiczs* (1836)[22] folgend, fortan hauptsächlich gelbe und braune Gläser zum Schutze lichtempfindlicher Substanzen.

Im Jahre 1835 wurden die photochemischen Kenntnisse zum zweiten Male zusammengefaßt in einer Dissertation von *Johannes Fiedler*[23] über «die chemischen Wirkungen des Lichtes auf anorganische Körper». Da das Erscheinen dieser Schrift nahezu in dieselbe Zeit wie die Erfindung der Photographie fällt, so kann man aus ihr entnehmen, welche Beobachtungen *Niepce* und *Daguerre* bei ihren Forschungen zur Verfügung standen. Die Geschichte der Photographie wird lehren, in welcher Weise das Erfindergenie dieser Männer die Kenntnisse zu verwerten verstand.

Fiedlers Tabelle geben wir in der Form in der sie sich in *Eders* Handbuch vorfindet, wieder:

I. Chemische Wirkungen, welche durch das Licht allein bewirkt werden.

Substanzen, an welchen die Experimente angestellt wurden.	Wirkung.
1. Kohlenoxyd + Chlor	vereinigen sich.
2. Zweifach Chlorkohlenstoff + Chlor	vereinigen sich.
3. Äthylen + Jod	vereinigen sich.
4. Äthylen + Brom	vereinigen sich.
5. Sumpfgas + Chlor	vereinigen sich zu Kohlensäure und Salzsäure.
6. Äthylen + Chlor	vereinigen sich zu zweifach Chlorkohlenstoff und Salzsäure.
7. Chlorwasser	zersetzen sich.
8. Jodstärke	zersetzen sich.
9. Cyanwasserstoff + Chlor	zersetzen sich.
10. Oxalsäure + Salzsäure(?)	zersetzen sich.
11. Uranchlorid + organische Substanz	wird in Uranchlorür verwandelt.
12. Eisenchlorid + organische Substanz	wird in Eisenchlorür verwandelt.
13. Kupferchlorid	geben einen Teil des Chlors ab.
14. Goldchlorid	geben einen Teil des Chlors ab.
15. Platinchlorid	geben einen Teil des Chlors ab.
16. Quecksilberchlorid	geben einen Teil des Chlors ab.
17. Quecksilberchlorür	bildet metallisches Quecksilber.
18. Chlorplatin-Kalium oder -Natrium	wird Platin reduziert.
19. Rhodaneisen	wird zersetzt.
20. Oxalsaures Eisenoxyd	wird zersetzt und oxalsaures Eisenoxydul gebildet.
21. Saures oxalsaures Manganoxyd	wird zersetzt.
22. Platinchlorid + Oxalsäure	wird Platin reduziert
23. Iridiumchlorid + Oxalsäure	wird Iridium reduziert.
24. Oxalsaures Silber	wird Silber reduziert.
25. Kohlensaures Silber	wird teilweise reduziert.
26. Borsaures Silberoxyd	wird partiell Borsäure frei.

Substanzen, an welchen die Experimente angestellt wurden.	Wirkung.
27. Chlorsilber	wird in Silbersuboxyd umgewandelt.
28. Rotes Quecksilberoxyd	wird in Quecksilberoxydul umgewandelt.
29. Quecksilberoxydul	wird reduziert.
30. Goldoxyd	verliert Sauerstoff.
31. Antimonsulfid und Oxyd	verliert Sauerstoff
32. Schweflige Säure	zersetzt in der Sonne rasch Jodtinktur
33. Verbrennungsprozeß	wird im Lichte gehemmt.

II. Chemische Wirkungen, welche durch Licht und Wärme hervorgebracht werden.

1. Gemisch von Chlor und Wasserstoff	vereinigt sich unter Explosion.
2. Brom und Wasserstoff	vereinigt sich zu Bromwasserstoff
3. Ferrocyankalium und -natrium	wird zersetzt.
4. Chlorgold und Oxalsäure	wird Gold reduziert.
5. Phosphorsaures Silber	verliert einen Teil Phosphorsäure.
6. Salpetersaures Silber	gibt Sauerstoff ab.
7. Braunes Bleisuperoxyd	verliert Sauerstoff.
8. Chloroxyd	werden in Chlor und
9. Chlorige Säure	Sauerstoff zersetzt.
10. Schwefelsäure	gibt Sauerstoff ab(?).
11. Salpetersäure	verliert Sauerstoff.
12. Gold und Silber mit ätherischen Ölen gemischt.	wird reduziert.

Vier Jahre nach der Veröffentlichung dieser Tabelle stellte *Dumas* seine Substitutionsregeln auf, und legte *Daguerre* seine Erfindung der Pariser Akademie der Wissenschaften vor. Dieses Jahr (1839) bedeutet demnach für die reine Chemie sowohl als auch für die Photochemie einen Wendepunkt. Der Anregung, die von den in diesem Jahre gelungenen Entdeckungen ausging, verdanken wir unzählige der bedeutendsten chemischen Untersuchungen,

und selbst in unseren Tagen ist die Entwickelung noch nicht abgeschlossen, die in jener Zeit begann.

Literatur zum ersten Teil.

§ 1.

[1] *Ray:* Historia Plantarum. London 1686.
[2] *Cole:* Observations on the purple-fish. Philos. Transactions 15. 1278. [1685].
[3] *Réaumur:* Sur une nouvelle pourpre. Histoire de l'académie royale des sciences. Paris [1711].
[4] *Duhamel du Monceau:* Histoire de l'académie royale des sciences. Paris [1736].
[5] *Schulze:* Scotophorus pro phosphoro inventus seu experimentum curiosum de effectu radiorum solarium. Acta physico-medica Academiae Caesareae Leopoldino-Carolinae. [1727].
[6] *Hellot:* Histoire de l'académie royale des sciences. [1737] 101.
[7] *Beccarius* und *Bonzius:* De Bononensi Scientiarum et Artium Institutio atque Academia Commentarii [1757]. IV. p. 74.
[8] *Scheele:* Chemische Abhandlungen von der Luft und dem Feuer. [1777]. Ostwalds Klassiker Nr. 58.
[9] *Senebier:* Mémoires physico-chimiques sur l'influence de la lumière solaire pour modifier les êtres des trois règnes de la nature. Genève [1782].
[10] *Wiegleb:* Natürliches Zauberlexikon. 1784.
[11] *Halle:* Magie oder die Zauberkräfte der Natur. [1784].
[12] *Bergmann:* Opuscula physica et chemica. Holm., Ups. et Above [1779—1790].
[13] *Klaproth:* Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker auf das Jahr 1784. S. 160.
[14] *Priestley:* Geschichte der Optik. [1775].
Berthollet: Histoire de l'académie royale des sciences. 1785. p. 290.

§ 2.

Czapek: Biochemie der Pflanzen. [1905].
Sachs: Geschichte der Botanik. [1875].
Hansen: Geschichte der Assimilation. Arbeiten d. botan. Instit. zu Würzburg. [1882].
[2] *Malpighi:* Anatomes plantarum idea. London 1686.
[3] *Hales:* Statick der Gewächse. Halle 1748.
[4] *Wolff:* Vernünftige Gedanken von den Wirkungen der Natur. 1723.
[5] *Mayow:* De sale nitro et spiritu nitro -aëreo. (Tractatus V medico-physici 1669.) Ostwalds Klassiker Nr. 125.
[6] *Priestley*: Crells Annalen 1803. II. 123.
[7] *Ingenhouss:* Abhandlung über die Pflanzen, ihre große Fähigkeit, die gewöhnliche Luft im Sonnenschein zu verbessern und sie im Schatten und bei Nacht zu verschlechtern. 1779.
[8] *Senebier*: Recherches sur l'influence de la lumière solaire. 1783.
[9] *de Saussure:* Recherches chimiques sur la végétation. 1804. Ostwalds Klassiker Nr. 15 u. 16.
[10] Vgl. *Berthollet:* Ann. chim. 50. 125. [1804).

§ 3.

[1] *Scheuchzer:* Physika oder Naturwissenschaft. Zürich 1703.
[2] *Richter:* Lehrbuch einer für Schulen faßlichen Naturkunde. Leipzig 1769.
[3] *Bonzius:* siehe Beccarius u. Bonzius. § 1. [7].
[4] *Vauquelin:* Ann. de chimie. 25. 21. [1798].
[5] *Vauquelin:* Trommsdorffs Journ. d. Pharmacie. 7. 95. [1800].
[6] *Buchholz:* Gilberts Ann. 12. 574. [1800].
[7] *Abildgaard:* Gilberts Ann. 4. 489. [1800].
[8] *Leroux:* Trommsdorffs Journ. d. Pharmacie. 9. 164. [1801].
[9] *Harup:* London Med. Review and Magaz. V. 1801.
[10] *Böckmann:* Scherers Allg. Journ. d. Chemie. V. 243. [1800].
[11] *Le Sage:* Scherers Allg. Journ. d. Chemie. X. 115. [1803].
[12] *Gehlen:* Neues allg. Journ. d. Chemie. 3. 566. [1804].
[13] *Link* und *Heinrich:* Über die Natur des Lichtes. St. Petersburg [1808].
[14] *Fulhame:* Scherers Allg. Journ. d. Chemie. I. 420. [1798]
[15] *Rumford:* Philos. Transactions. [1798]. 1.
[16] *Gay-Lussac* und *Thénard:* Gilberts Ann. 35. 8. [1810].
[17] *Davy:* Schweiggers Journ. für Chem. u. Phys. IX. 199. [1813].
[18] *Faraday:* Schweiggers Journ. für Chem. u. Phys. 33. 231. [1821].
[19] *Faraday:* Schweiggers Journ. für Chem. u. Phys. 31. 490. [1821].
[20] *Serullas:* A. ch. 25. 291. [1827].
[21] *Dumas:* J. pr. 17. 198. [1839].
[22] *v. Torosiewicz:* Buchners Repert. f. d. Pharmacie. 57. 335. [1836].
[23] *Fiedler:* De lucis affectibus chemicis in corpora anorganica. Vratislaviae. 1835.

Autorenverzeichnis zur Literaturangabe des ersten Teiles.

Zweiter Teil.

Geschichte der Photographie.[1 u. 2]

§ 1.

Entwickelung der Daguerreotypie und des Negativverfahrens.

Als *Schulze* erkannt hatte, daß Silbersalze lichtempfindlich sind, und daß man mit ihrer Hilfe Schablonen kopieren kann, war die Photographie in ihren Grundzügen erfunden. Von den vergänglichen Bildern aber, die *Schulze* auf silberhaltigem Kreideschlamm und *Beccarius* auf Chlorsilberpapier im Licht erzeugten, bis zu der ersten Daguerreotypie war der Weg schwieriger zu finden, als man vermuten sollte. Es waren zwei wichtige Aufgaben zu lösen, denen selbst *Davy* nicht gewachsen war. Galt es doch, die Camera obscura bei den Versuchen zu verwenden und ein Mittel ausfindig zu machen, mit dessen Hilfe man die Bilder fixieren könnte.

Dieser beiden Forderungen war sich *Th. Wedgwood* wohl bewußt, als er sich bemühte, die Empfindlichkeit der Silbersalze für die graphischen Künste nutzbar zu machen. Die Abhandlung, die er gemeinsam mit *Davy* (1802)[3] veröffentlichte, legt davon Zeugnis ab. Die Richtlinien der Photographie sind dort klar dargelegt, die mitgeteilten Versuche aber zeigen, daß die Verfasser von dem erstrebten Ziele noch weit entfernt waren. Als lichtempfindliches Substrat wählten sie weißes Leder oder Papier, welches mit Silbernitratlösung getränkt war. Im Sonnenlichte wurden diese Flächen in drei Minuten, im Schatten in mehreren Stunden gefärbt. «Wenn der Schatten einer Figur auf die präparierte Fläche geworfen wird, so bleiben die gedeckten Stellen weiß, während die anderen Teile sich schnell schwärzen.» Auf diese Weise

wurden Gemälde, Insektenflügel und Blätter kopiert, während Kupferstiche nur unscharfe Abdrücke lieferten. Von wissenschaftlichem Werte waren die Kopien kleiner Gegenstände, die vermittelst des «Sonnenmikroskops» hervorgebracht wurden. Sie konnten leicht abgezeichnet werden und gaben so objektivere Darstellungen, als wenn nur das im Mikroskop gesehene Bild gezeichnet wurde.

Die größte Unvollkommenheit dieser Bilder bestand darin, daß sie sich nicht fixieren ließen. «Die Kopie eines Gemäldes oder Schattenrisses muß gleich nach der Verfertigung an einen dunklen Ort gestellt, und darf nur im Schatten besehen werden, und selbst in ihm muß man sie dem Tageslichte nicht über wenige Minuten aussetzen. Der Schein gewöhnlicher Lampen oder Lichter hat keine merkliche Wirkung auf sie. Alle Versuche, die man gemacht hat, um zu verhindern, daß die ungefärbten Partien derselben vom Lichte nicht verändert würden, sind noch vergebens gewesen. Man hat sie mit einer dünnen Decke eines feinen Firnisses überzogen; aber dies hinderte die Empfänglichkeit für das Gefärbtwerden nicht, und selbst nach wiederholtem Waschen hängt den weißen Stellen des Leders oder Papiers immer noch so viel von den veränderbaren Teilen der Silberauflösung an, daß sie im Sonnenlicht dunkel wird.»

Das Prinzip der Fixierung solcher Bilder war demnach *Wedgwood* geläufig: nach dem Belichten mußte der Überschuß der lichtempfindlichen Substanz weggewaschen werden. Es ist nun ein eigentümlicher Zufall, daß er mit Silbernitrat arbeitete, das von den angewandten Stoffen stark adsorbiert wird. Hätte er mit Chlorsilber experimentiert, das sich nach *Davys* Vorschrift auch ziemlich gleichmäßig auf Papier verteilen läßt, so wäre ihm das schon von *Scheele* angewandte Ammoniak als Lösungsmittel zweifellos nicht entgangen. *Davy* interessierte sich aber offenbar wenig für das Problem, da er mit anderen Arbeiten beschäftigt war, und *Wedgwood* verlor den Mut, dasselbe weiter zu fördern, als selbst ein Mann wie *Davy* versagte.

Auch das Kopieren von Bildern der Camera obscura gelang *Wedgwood* trotz eifriger Bemühung nicht, weil sein Silbernitratpapier zu unempfindlich war. So hat eine seltsame Verkettung von unglücklichen Umständen ihn

daran gehindert, brauchbare Lichtbilder herzustellen, obwohl ihm das wissenschaftliche Rüstzeug dazu zur Verfügung stand.

Lange Jahre hindurch schien es, als habe *Wedgwoods* Mißerfolg die Forscher von der Verwendung der Silbersalze zu photographischen Versuchen abgeschreckt. Man lernte zwar immer mehr lichtempfindliche Silberverbindungen kennen, 1814 das Jodsilber[4], 1826 das Bromsilber[5] usw., auch erkannte man, daß Chlorsilber außer in Ammoniak auch in Chlornatrium[6] und in Natriumthiosulfat[7] löslich ist, aber zu dem Schlusse, daß diese Salze geeignete Fixationsmittel seien, gelangte man nicht. Wie vollständig *Wedgwoods* Bemühungen in Vergessenheit gerieten, erkennt man daran, daß *Liebig*[8] ein Mittel angab, Chlorsilber von Geweben wegzulösen, ohne daß er bei diesen Untersuchungen daran dachte, daß er damit *Wedgwoods* Problem gelöst hatte. Er empfahl nämlich als Mittel, Silberflecken aus Zeug zu entfernen, die Flecken mit Chlor zu behandeln, bis sie weiß geworden seien, und das dabei entstehende Chlorsilber in Ammoniak aufzulösen. «Wenn man versäumte, das gebildete Chlorsilber durch Ammoniak wegzunehmen, so würde man nach dem Trocknen die Flecken ebenso schwarz als anfangs wieder erscheinen sehen.»

Wenn man auch daran verzweifelte, Silbersalze zur Erzeugung von Lichtbildern zu verwenden, so gab man doch die Hoffnung nicht auf, einen Ersatz für diese Salze zu finden. Unter den lichtempfindlichen Stoffen kamen zunächst solche in Betracht, die ihre Farbe beim Belichten ändern oder verlieren. Mit solchen Substanzen experimentierte *Nicéphore Niepce* (1765—1833) in der Absicht, die Bilder der Camera obscura zu kopieren. Als wissenschaftlich gebildeter Mann hatte sich *Niepce* mit den Arbeiten über lichtempfindliche Substanzen vertraut gemacht, und es fragte sich nun, welche derselben am zweckmäßigsten gewählt werde. Sein Ziel war es, auf Metallplatten Bilder zu erzeugen[9], die man mit Säuren ätzen und so zur Reproduktion geeignet machen könnte, oder direkt farbige fixierbare Bilder auf Papier zu erhalten.

Er versuchte zunächst Papiere, die mit alkoholischer Eisenchloridlösung gelb gefärbt waren und im Licht zu

weiß ausbleichten. Dann wandte er «Safran de Mars» an, der Chlordämpfen ausgesetzt worden war, schließlich versuchte er Papier zu verwenden, das mit Guajakharz bestrichen war. Da diese graue Substanz sich im Lichte grün färbt, so erhielt er ein Lichtbild, das er aber nicht fixieren konnte, weil das unbelichtete Harz nur wenig löslicher in Alkohol, dem angewandten Fixiermittel, ist als das belichtete.

Die Farbänderung des Guajakharzes war schon 1782 von *Hagemann*[10] entdeckt und ebenso wie die Veränderung anderer Harze von *Senebier* genauer untersucht worden. Auch die Lichtempfindlichkeit des Asphalts hatte *Senebier* schon erkannt. So ist es nicht erstaunlich, daß *Niepce*, der die Literatur über diese Forschungen beherrschte, auch mit Asphalt Versuche anstellte. Diesmal waren seine Bemühungen von Erfolg gekrönt. Im Jahre 1824 gelang es ihm, die erste «Heliographie» herzustellen. Er selbst gibt folgende Beschreibung seines Verfahrens.[11] «Die erste Substanz, welche ich anwendete, diejenige, mit welcher mein Verfahren am besten glückt, und die mehr unmittelbar zur Hervorbringung der Wirkung beiträgt, ist der Asphalt oder das sogenannte Judenpech, welches auf folgende Weise zubereitet wird:

«Ich fülle ein Glas mit diesem pulverisierten Pech bis zur Hälfte und gieße sodann Tropfen für Tropfen Lavendelöl darauf bis das Pech nichts mehr einsaugt und nun eben ganz davon durchdrungen ist. . . . Wenn man eine kleine Masse dieses Firnisses mit einem Ballen von sehr zartem Leder kalt auf eine gut polierte Metallplatte, die mit Silber plattiert ist, aufträgt, so gibt sie diesem eine schöne rote Farbe und verbreitet sich darüber als ein sehr dünner und gleichförmiger Überzug. Man legt hierauf die Tafel auf eine heiße Platte; . . und wenn der Firnis nicht mehr klebrig ist, zieht man die Platte zurück, um sie wieder kalt werden und bei einer gemäßigten Temperatur, geschützt vor dem Einfluß feuchter Luft, vollends trocknen zu lassen.

Die so vorbereitete Platte kann unmittelbar hierauf der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden; aber auch wenn dieselbe hinlängliche Zeit zur Entwickelung der Wirkung ausgesetzt war, so zeigt doch nichts die wirk-

liche Existenz derselben an, denn der Eindruck bleibt unbemerkbar.

Es handelt sich daher darum, das Bild zu entwickeln, und hierzu gelangt man nur mit Hilfe eines Auflösungsmittels.

Dasjenige, welches ich vorzugsweise anwende, ist aus einem Teil Lavendelöl und sechs Raumteilen weißem Steinöl oder Bergnaphta zusammengesetzt.»

Nachdem nun die Platte in diesem Lösungsmittel längere Zeit verweilt hat, sind die unbelichteten Stellen des Asphaltfirnisses herausgelöst, die durch das Belichten unlöslich gewordenen Anteile zurückgeblieben. Man erhält also ein Negativ des heliographierten Bildes. Um dieses in ein Positiv zu verwandeln, behandelte *Niepce* die Platte mit Schwefelleber, die das Silber in schwarzes Schwefelsilber verwandelt. Es war aber schwer, die richtige Konzentration zu treffen, denn «wenn die Auflösung konzentriert ist, so greift sie den Firnis an, und wenn man sie mit Wasser verdünnt, so rötet sie nur das Metall». Es gelang ihm aber in anderer Weise, die Schatten zu kräftiger Wirkung zu bringen, indem er nämlich die Platte mit Joddampf behandelte und so an den unbelichteten Stellen Jodsilber erzeugte, das sich im Lichte schwärzte.

War dies geschehen, so wurde der Rest des Firnisses mit Alkohol weggelöst, so daß an seiner Stelle das weiße Silber zutage trat.

Später arbeitete *Niepce* statt mit Silber- mit Kupferplatten, und zwar so, daß er das Negativ mit Säure ätzte, wodurch er eine Platte zur Reproduktion des Bildes in der Kupferdruckpresse erhielt.

Dieser so gut durchgearbeitete Prozeß hat den Nachteil, daß er sehr langsam verläuft. Man muß in der Camera obscura mehrere Tage lang belichten, weshalb *Niepce* hauptsächlich Kupferstiche heliographiert hat, sich aber an Naturaufnahmen nicht heranwagen konnte. Wenn also das Problem der Photographie auch im Prinzip gelöst war, so war doch die Methode noch nicht brauchbar. Da *Niepce* zunächst eine Verbesserung seines Verfahrens nicht gelang, so ergriff er mit Freuden die Gelegenheit, sich mit *Daguerre* (1787—1851), der demselben Ziele zustrebte, zu gemeinsamer Arbeit zu vereinigen.

Daguerre war, ebenso wie *Niepce*, ein ausgesprochenes Erfindertalent. Da er aber Maler von Beruf war und geringe wissenschaftliche Bildung besaß, so fehlten ihm die Vorkenntnisse, die zur Lösung des Problems unerläßlich waren. Da *Niepce* diese besaß, so war die Vereinigung mit ihm auch für *Daguerre* von größter Wichtigkeit. Im Jahre 1829 wurde zwischen den beiden Männern ein notarieller Vertrag geschlossen, nach welchem sie zusammen arbeiten und die Früchte der Erfindung miteinander teilen wollten.

Die zweifellos zahlreichen fruchtlosen Bemühungen der ersten Jahre sind in den Biographien nicht beschrieben. Aus Einzelheiten erkennt man aber, daß die beiden Talente einander in glücklichster Weise ergänzten. Es steht fest, daß *Niepce* die Lichtempfindlichkeit der jodierten Silberplatten nicht erkannt hat, während *Daguerre* sie zufällig auffand. Andererseits wurde *Daguerre* durch *Niepces* Versuche überhaupt erst zur Verwendung solcher Platten geführt. *Niepce* fiel nun die Aufgabe zu, ein Verfahren ausfindig zu machen, auf Jodsilberplatten Bilder zu kopieren. Es ist ihm aber nicht gelungen, denn die Platten waren sehr wenig empfindlich, und wenn sich endlich eine Schwärzung zeigte, so war es schwierig, dieselbe zu fixieren. Ohne zu einem befriedigenden Abschluß in seiner Arbeit zu gelangen, starb *Niepce* im Jahre 1833.

Von dieser Zeit ab experimentierte *Daguerre* allein weiter, der Zufall war ihm günstig, und er wußte ihn zu benutzen. Er fand nämlich im Jahre 1837, daß sich Quecksilberdämpfe an den belichteten Stellen der Jodsilberplatten niederschlagen, an den unbelichteten dagegen nicht. Auf diese Beobachtung gründete er sein neues Verfahren, welches er Daguerreotypie nannte. Er verfuhr bei der Herstellung seiner Bilder folgendermaßen.

Die mit Joddämpfen behandelten versilberten Platten wurden in der Camera obscura etwa eine halbe Stunde lang belichtet und dann im «Quecksilberkasten» dem Dampfe von schwach erwärmtem Quecksilber ausgesetzt. War das Bild unter dessen Einfluß zum Vorschein gekommen, so wurde das unveränderte Jodsilber mit Hilfe von heißer Kochsalzlösung weggewaschen, das Bild also auf diese Weise fixiert. Als später *Herschel* auf seine

im Jahre 1819 gemachte Entdeckung hinwies, daß Silberhalogenide sich mit äußerster Leichtigkeit in Natriumthiosulfat auflösen, wurde nur noch dieses als Fixiersalz benutzt.

Am 7. Januar 1839 teilte *Arago,* an den sich *Daguerre* um Unterstützung gewandt hatte, die neue Entdeckung der französischen Akademie der Wissenschaften mit, und seinen und *Gay-Lussacs* Bemühungen ist es zu verdanken, daß der französische Staat die Erfindung erwarb. Diese Erwerbung war für die Fortentwickelung der neuen Kunst von größter Bedeutung. Das Verfahren wurde nämlich der Allgemeinheit preisgegeben, und da es naturgemäß das größte Interesse erregte, wiederholt und verbessert.

Zunächst galt es, die Bilder widerstandsfähiger zu machen. Die Quecksilbertröpfchen, die leicht verwischbar waren, mußten zu diesem Zweck durch ein anderes Metall ersetzt werden. Wie *Fizeau*[12] 1840 zeigte, eignet sich dazu am besten das Gold. Er legte die Platte in eine Lösung von Fixiernatron, die etwas Goldchlorid enthielt, und erreichte dadurch, daß sich an Stelle des Quecksilbers Gold niederschlug, während das sich bildende Quecksilberchlorür von dem Thiosulfat in Lösung gehalten wurde. Dieser Vergoldungsprozeß ist später auch auf die Bilder übertragen worden, die man beim Kopieren auf Halogensilberpapieren erhält.

Die Bilder selbst wurden zwar auf diese Weise bedeutend verbessert, aber die Herstellungsweise war noch unbequem, weil die Belichtung zu lange dauerte. Da die Helligkeit der Objekte nicht vergrößert werden konnte, so mußte man die Empfindlichkeit der Schicht erhöhen und die Linsen lichtstärker machen. Zwei Jahre nach der Veröffentlichung des Verfahrens gelang es tatsächlich, brauchbare Bilder bei einer Belichtungsdauer von weniger als einer Sekunde herzustellen.

Diese ungeahnte Erhöhung der Empfindlichkeit erreichte man durch Anwendung des *Petzval*schen Portraitobjektivs und von Platten, die statt mit Jod allein, mit einer Mischung von Jod mit Brom oder Chlor beräuchert worden waren. In das Verdienst, diese Neuerung eingeführt zu haben, teilen sich *Goddard* in London, *Kratochwila* in Wien und *Claudet* in Paris. Das auf diese Weise

vervollkommnete Verfahren ermöglichte die Herstellung schöner und kontrastreicher Bilder.

Immerhin war eine Daguerreotypie ein teures Objekt. Man mußte als Unterlage Metallplatten verwenden, und jede Aufnahme lieferte nur ein einziges Bild. Das aber wurde nicht als Mangel empfunden, weil ja Gemälde oder Zeichnungen auch nur in einem Exemplar angefertigt werden. Überdies hatten die Daguerreotypien vor diesen den Vorzug größerer Naturwahrheit. Es ist deshalb nicht erstaunlich, daß man sich fast ausschließlich bemühte, den bewährten Daguerreprozeß aufs äußerste zu vervollkommnen, und daß zunächst kaum jemand daran dachte, ein anderes Verfahren an seine Stelle zu setzen.

Dennoch wurde er plötzlich durch einen neuen Prozeß verdrängt, der in bedeutend höherer Vollendung Ähnliches wie die Daguerreotypie leistete. Die Vorarbeiten zu dem neuen Verfahren stehen mit dem alten in keinerlei Zusammenhang.

Sie erinnern an die Arbeiten *Wedgwoods*, der auf Papier, das mit Silbersalz getränkt war, Lichtbilder hervorrufen wollte. Während aber dieser Forscher auf halbem Wege stehen blieb, da ihm ein Fixiermittel fehlte, gelang es *Fox Talbot* (1800—1877)[13] nach mühevollen Versuchen, ein Negativverfahren auszuarbeiten, das prinzipiell von dem heute noch gebräuchlichen wenig verschieden ist.

Talbots Ziel war es, die Bilder der Camera obscura auf lichtempfindlichem Papier festzuhalten. Er wählte zu diesem Zweck Papier, das mit salpetersaurem Silber getränkt oder mit Chlorsilber bestrichen war. Später ließ er das Chlorsilber auf der Faser entstehen, indem er das Papier zuerst mit Kochsalzlösung tränkte, trocknete und dann mit Silbernitratlösung behandelte. Wenn auch das Chlorsilber bedeutend lichtempfindlicher ist als das Nitrat, so eignete es sich doch nicht zur Herstellung von Bildern in der Camera obscura, selbst wenn die Belichtung mehrere Stunden dauerte. Zeichnungen aber, die direkt auf das empfindliche Papier gelegt und dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden, konnten leicht kopiert werden. Als Fixiermittel wandte *Talbot* zuerst Jodkalium, dann Kochsalz und schließlich (1839) Natriumthiosulfat an.

Die Aufgabe, an der *Wedgwood* und *Davy* gescheitert waren, ist also von *Talbot* gelöst worden. Ihm selbst aber genügten diese Ergebnisse nicht; sondern er bemühte sich, seine Papiere so empfindlich zu machen, daß sie auch in der Camera obscura ein Bild lieferten. Bromsilberpapier entsprach einigermaßen diesen Anforderungen, konnte sich aber an Empfindlichkeit nicht mit den Daguerreplatten messen.

Als naturwissenschaftlich hochgebildeter Mann und Mitglied der Royal society machte sich *Talbot* selbstverständlich mit allen Neuerungen auf dem Gebiete der Photographie vertraut. Besonders eine Beobachtung von *Reade* (1839)[14], aus der hervorzugehen schien, daß Tannin die Schwärzung von Silbernitrat beschleunigt, hatte für ihn hohes Interesse. Er arbeitete nach *Reades* Angaben und tränkte Papiere, die mit Silbersalzen — u. a. auch Jodsilber — imprägniert waren, mit Gallussäure und exponierte sie, um ihre Empfindlichkeit zu prüfen, so lange, bis eben eine Spur des Bildes sichtbar wurde. Als er nun nach einiger Zeit die beiseite gelegten Papiere durchmusterte, fand er, daß das mit Gallussäure getränkte Jodsilberpapier ein vollkommen ausgeführtes Negativ aufwies.

Eine genaue Untersuchung dieser Reaktion bewies, daß die Gallussäure nicht als Beschleuniger im eigentlichen Sinne aufzufassen ist, wie *Reade* angenommen hatte, sondern daß sie belichtetes Jodsilber zu schwärzen vermag. So gelangte *Talbot* zu der Erfindung des photographischen Entwicklers.

Diese Entdeckung befähigte ihn, photographische Negative auf Papier zu erzeugen und sie dann auf Chlorsilberpapier zu kopieren. Wir sehen in diesen «Kalotypien» oder «Talbotypien» im Prinzip das Verfahren, welches noch heute gebräuchlich ist.

Es versteht sich von selbst, daß die Wirkung der Entwickler in der Folgezeit genau untersucht wurde, und daß man neue Entwickler suchte und fand (Ferrosulfat durch *Hunt* [1840], Pyrogallol durch *Regnault* und *Liebig* [1851]). Man erkannte, daß je nach dem Prozeß, den man ausführte, der eine oder der andere Entwickler vorzuziehen war.

Das aber waren mehr technische Fragen, die mit dem Prinzip des chemischen Vorgangs nichts zu tun hatten. Auch bei der Entwickelung der Talbotypie zur modernen Photographie handelt es sich meistens um technische Schwierigkeiten die überwunden werden mußten, weshalb wir diese Etape nur kurz skizzieren wollen.

Zweifellos entsprach die Unterlage, auf welcher die Negative der Talbotypien ausgeführt wurden, nicht den idealen Anforderungen. Selbst die gleichmäßigsten und durchsichtigsten Papiere der damaligen Zeit waren nicht so klar, wie sie als Unterlage für kopierbare Negative hätten sein müssen. Wenn auch die Papierindustrie später die Wünsche der Photographen in weitgehendster Weise berücksichtigt hat, so scheint doch die Natur des Rohmaterials die Herstellung eines völlig durchsichtigen klaren Papiers auch heute noch zu verhindern. Man kann sich daher denken, daß die ersten Abdrücke sehr rauh und körnig zum Vorschein kamen. Es ist demnach leicht erklärlich, daß man sich bemühte, die Negative auf Glasplatten zu erzeugen. Da aber die Silbersalze nach dem Trocknen von dem Glase abfallen, mußte man sie in ein durchsichtiges am Glas festhaftendes Substrat einbetten. Ein solches erkannte nach vergeblichen Versuchen mit Stärkekleister *Niepce des St. Victor* (1847)[15] in dem Eiweiß. Eine mit Jodsalzen versetzte Eiweißlösung wurde auf die Glasplatte aufgetragen, das Jodsalz mit Hilfe von Silbernitratlösung in Jodsilber verwandelt, belichtet und entwickelt. Man wandte die Platten sowohl naß als auch trocken an. Auch mit Gelatineplatten wurde experimentiert, aber eine unglückliche Wahl des Silbersalzes sowohl als des Entwicklers verhinderte zunächst (1850) einen günstigen Erfolg.

Den vollkommenen Sieg der neuen Methode über die Daguerreotypie brachte erst das Kollodiumverfahren in der Mitte der fünfziger Jahre, als die Eigenschaft der ätherischen Lösung von Schießbaumwolle, zu einem durchsichtigen Häutchen einzutrocknen, *Le Gray* (1850)[16] auf den Gedanken brachte, eine solche Kollodiumschicht in der Photographie zu verwenden.

Die ersten brauchbaren Vorschriften über diesen Prozeß lieferte *Archer* (1851).[17] Das neue Verfahren

bürgerte sich so rasch ein, daß wenige Jahre später, be sonders nachdem man den Eisenoxalatentwickler als äußerst wirksam erkannt hatte, die Daguerreotypie völlig verschwunden war. Bis in die Mitte der achtziger Jahre hat sich das Kollodiumverfahren trotz seiner Unhandlichkeit in der Photographie von Portraits und Landschaften erhalten, und in der Reproduktionstechnik ist es noch heute im Gebrauch. Auch trifft man noch hin und wieder auf Jahrmärkten Photographen, die nach dem Kolodiumverfahren sogenannte Melaino- oder Ferrotypien herstellen. Bei diesen, die Ende der fünfziger Jahre in Aufnahme kamen, befindet sich die Schicht auf schwarzem Hintergrund, — lackierten Glasplatten oder Eisenblechen. Da nach dem Entwickeln an den unbelichteten Stellen der schwarze Hintergrund am intensivsten durchscheint, so wirken die Bilder wie Positive. Allerdings haben die Lichter einen grauen Ton. Man kann sie zwar durch Behandeln mit Quecksilberchlorid verbessern, aber sie verlieren dabei an Haltbarkeit.

Die nassen Kollodiumplatten haben den großen Nachteil, daß sie immer kurz vor der Aufnahme hergestellt und im nassen Zustande belichtet und entwickelt werden müssen. Für Photographen, die in ihrem Atelier arbeiten, ist dieser Umstand von geringer Bedeutung. Reisende aber, die Landschaften aufnehmen wollten, mußten, als sie noch nach dieser Methode arbeiteten, lichtdichte Zelte mitnehmen, in denen sie die Platten präparierten. Man kann also begreifen, mit welchem Eifer man sich bemühte, haltbare Trockenplatten herzustellen, die ebenso leistungsfähig waren wie die nassen.

Die Kollodiumplatten konnte man nicht einfach trocknen lassen, weil die Schicht sich dabei verändert und ihre Lichtempfindlichkeit fast völlig einbüßt. Diesem Übelstande suchte *Taupenot* (1855) dadurch abzuhelfen, daß er die Kollodiumplatte vor dem Trocknen mit Eiweißlösung überzog. Auf diese Weise erhielt er Platten, die sich mehrere Wochen hielten, aber nicht sehr empfindlich waren. Die nächste Aufgabe war es demnach, einen Sensibilisator zu suchen. Nachdem *Robiquet* und *Duboscq* (1855) als solchen Harz vorgeschlagen hatten, arbeitete Abbé *Desprats* das auf dieser Entdeckung beruhende Harztrockenverfahren aus.

Später wurde der Eiweißüberzug erfolgreich durch andere Substanzen ersetzt: *Hill Norris* wandte Gelatine, *Russell* Tannin an. Die Expositionsdauer für all diese Platten betrug im Sonnenlicht immerhin noch einige Minuten.

Eine bedeutende Verbesserung wurde von *Russell* (1862)[18] empfohlen. Während nämlich bis dahin alle Entwickler in saurer Lösung angewandt wurden, fand dieser Forscher, daß Pyrogallol in alkalischer Lösung auf kürzer belichteten Platten kräftigerere Bilder erzeugt als der saure Entwickler nach längerer Expositionszeit.

Die bisher besprochenen Platten wurden dadurch lichtempfindlich gemacht, daß man sie zuerst mit der nassen Schicht versah und dann in Jodsalz- und Silbersalzlösung badete, das Jodsilber also auf der Platte erzeugte. Es erschien aber wünschenswert, eine gleichmäßigere Verteilung des Silbersalzes dadurch zu erzielen, daß man dasselbe in der Kollodiumlösung emulgierte und die so gewonnene Emulsion über die Glasplatten goß. Dieser Vorschlag rührt von *Bellini* (1861) her, er wurde aber erst 1864 durch *Sayce* und *Bolton* praktisch verwertbar gemacht. Diese Forscher, ebenso wie *Caray Lea*, entdeckten außerdem, daß zu den Kollodiumplatten mit Erfolg Bromsilber angewandt werden kann.

Die Versuche mit Bromsilberemulsionen lenkten die Aufmerksamkeit wieder auf ein Bindemittel mit dem man in den fünfziger Jahren erfolglos experimentiert hatte: die Gelatine. 1868 wies *Harrison*[19] auf die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten hin, die mit alkalischer Pyrogallollösung entwickelt wurden. Die ersten wohlgelungenen Versuche mit solchen Platten stammen von *Maddox* (1871)[20] her. Ihr großer Vorzug vor den Kollodiumplatten bestand darin, daß sie als Trockenplatten benutzt werden konnten, während sie andererseits kaum merklich unempfindlicher als jene waren.

1878 gelang es *Bennett*[21] ihre Empfindlichkeit durch andauerndes Erhitzen auf 32° stark zu steigern, und *van Monckhoven* (1879)[22] erkannte den günstigen Einfluß des Ammoniaks auf diesen Vorgang, den man das «Reifen» der Emulsion nennt.

Nach *Liesegangs*[23] Untersuchungen besteht das Reifen der Platten in einer Vergröberung des Korns der suspendierten Bromsilberteilchen. Das Ammoniak löst Bromsilber auf, und die größeren Partikeln wachsen auf Kosten der kleineren. Demnach scheint zur Hervorbringung eines kräftigen Bildes eine bestimmte Minimalgröße der Teilchen unerläßlich zu sein.

Nachdem nun noch durch *Eders* Bemühungen die Herstellung der Gelatine in gehärteter Form gelungen war, begann man, Trockenplatten in den Handel zu bringen, die haltbar und etwa zwanzigmal empfindlicher als die nassen Kollodiumplatten waren. Damit war deren Schicksal besiegelt. Zu Beginn der achtziger Jahre wurden Landschaften und Bildnisse nur noch auf Trockenplatten aufgenommen, während der Gebrauch der nassen Kollodiumplatten sich auf die Reproduktionstechnik beschränkte.

Emulsionstrockenplatten auf Glas und Films sind auch heute noch in Gebrauch. Rastlos arbeitet die Technik daran, sie immer leistungsfähiger und empfindlicher zu machen und den Prozeß des Photographierens so zu vereinfachen, daß auch ungeübte Dilettanten brauchbare Bilder herzustellen vermögen.

Alle bisher besprochenen Platten besitzen einen gemeinsamen Fehler: sie sind nur für violettes und blaues Licht empfindlich, während die anderen Strahlen des sichtbaren Spektrums fast gar nicht auf sie einwirken. Die Folge davon ist, daß auf den mit ihrer Hilfe hergestellten Bildern die Helligkeitsverhältnisse falsch wiedergegeben werden. Blaue und violette Gegenstände geben ein zu helles Bild im Vergleich mit grünen und roten. Besonders bei Photographien von Landschaften und von bunten Gemälden tritt dieser Mangel stark hervor.

Es ist eigentümlich, daß mehrere Jahre, bevor die Technik diesem Übelstande abzuhelfen versuchte, das Problem wissenschaftlich schon gelöst war. Im Jahre 1873 entdeckte nämlich *H. W. Vogel*[24], daß Bromsilber-Kollodiumplatten, die er mit bestimmten Farbstoffen versetzt hatte, für diejenigen Strahlen empfindlich waren, welche sie absorbierten. Korallin ist z. B. ein «Sensibilisator» für gelbe und grüne Strahlen, während grüne

Anilinfarben die Platten sogar für den roten Teil des Spektrums empfindlich machen. Der Farbstoff selbst wird bei der Belichtung photochemisch zersetzt, daher ist nicht jeder rote oder grüne Farbstoff als Sensibilisator geeignet. Aus diesem Grunde wurden *Vogels* Angaben von mehreren Forschern angezweifelt. Auf den Gedanken, seine Entdeckung für photographisch-technische Zwecke zu verwenden, kam *Vogel* zunächst nicht. Wohl aber wurde sie von *Ducos du Hauron* (1875) und von *Braun* (1877) adoptiert. Ersterer stellte sie in den Dienst des Dreifarbendrucks, letzterer verwandte sie zur Herstellung orthochromatischer Kollodiumplatten. Durch die von der Firma *Braun* hergestellten Bilder wurde *Vogel* darauf aufmerksam, daß seine Entdeckung von größter Wichtigkeit für die photographische Technik geworden war. Er wandte sich seinen alten Arbeiten wieder zu, suchte nach neuen wirksameren Sensibilatoren und machte die Öffentlichkeit auf das neue Verfahren aufmerksam.

Zunächst waren die für Kollodiumplatten geeigneten Farbstoffe in Gelatinplatten nahezu wirkungslos. Aber auch für diese sind durch systematische Forschungen geeignete Sensibilatoren aufgefunden worden. Jetzt werden ortho- und panchromatische Trockenplatten fabrikmäßig in ausgezeichneter Qualität hergestellt.

§ 2.

Entwickelung der Kopiermethoden.

Eine Negativplatte, deren dunkle Stellen hellen Teilen des Objekts entsprechen, und umgekehrt, hat nur dann Wert, wenn man sie auf lichtempfindlichem Papier kopieren kann, so daß ein positives Bild entsteht. *Talbot*, der Erfinder des Negativprozesses, verwandte als Positivpapier reines mit Silbersalzen imprägniertes Schreibpapier. Da es nicht möglich ist, die Salze völlig gleichmäßig auf den Fasern zu verteilen, so kamen die Bilder unscharf und körnig zum Vorschein. Es ist interessant zu verfolgen, in wie geschickter Weise die Technik diesem Übelstand abzuhelfen wußte, indem sie ein zu ganz anderen Zwecken erdachtes Verfahren auf die Herstellung photographischer Papiere anwandte.

Wir haben gesehen, daß man in dem Bestreben, Negative auf Glas zu erzeugen, dieses mit einer festhaftenden Haut von Eiweiß, Kollodium oder Gelatine versah, welche mit dem Silbersalze imprägniert war. In diesen homogenen Substraten konnte man die Salze äußerst gleichmäßig verteilen. Diesen Vorzug konnte man auch den Papieren erteilen, wenn man sie mit einer solchen Schicht versah.

Der erste, der mit Eiweißschichten versehene Papiere erfolgreich anwandte, war *Blanquard-Evrard* (1850). Man kann sich leicht vorstellen, daß man zunächst alle Schichten, die bei dem Negativprozeß gute Dienste geleistet hatten, auch auf ihre Brauchbarkeit für Papiere untersuchte, und daß schließlich die Fabrikation photographischer Papiere ihre eigenen Wege ging. Den Albuminpapieren folgten Kollodium- und Gelatinepapiere. Die ursprüngliche Methode, die Schicht durch Baden in Lösungen von Silbersalzen und von Chlornatrium mit Chlorsilber zu imprägnieren, wurde von der auch im Negativverfahren angewandten Emulgierung des Chlorsilbers in der flüssigen Masse verdrängt. Heute sind nur noch Emulsionspapiere im Gebrauch. Die Zelloidinpapiere sind mit Kollodium, die Aristopapiere mit Gelatine, die Protalbin- und Kasoidinpapiere mit Eiweiß überschichtet, worin Chlorsilber emulgiert ist.

Die Papierbilder werden ebenso wie die auf Platten erzeugten Negative mit Natriumthiosulfat fixiert. Da die Farbe der auf diese Weise entstandenen Bilder mit ihren gelbroten Nuancen häßlich wirkt, so tont man sie in derselben Weise mit Chlorgold und Thiosulfat, wie man früher die Quecksilberdaguerreotypien vergoldete. In Berührung mit dem Chlorgold geht das Silber in Chlorsilber über, welches durch das Thiosulfat in Lösung gehalten wird, während das Gold an den Stellen, an denen sich früher das Silber befunden hat, ausgeschieden wird. Setzt man zu dem Tonfixierbad Bleisalze, Rhodanide usw. hinzu, so werden die Farbtöne verändert. Je nach der Natur der Schicht wird man den einen oder den andern Zusatz bevorzugen.

Bei hellem Lichte ist die Kopie eines klaren Negativs auf Chlorsilberpapier in wenigen Minuten beendet. An trüben Tagen aber dauert es manchmal viele Stunden,

bis die Kopie den nötigen Grad der Schwärzung erreicht hat. Da aber das Geschäft des Photographen empfindlich leiden kann, wenn es nur auf licht reiche Tage angewiesen ist, so kann man ermessen, wie groß das Bedürfnis nach einem Kopierpapier war, das auch bei schwacher Beleuchtung, wenn möglich sogar bei Lampenlicht, zu kopieren gestattete. Nach der Erfindung der Bromsilber-Emulsionsplatten durch *Maddox* bot dieses Problem keine Hindernisse mehr. Die auf Papier aufgetragene Bromsilberschicht konnte in jeder beliebigen Empfindlichkeit hergestellt werden.

Aber nicht nur zu Schnellkopien, sondern auch besonders zu Vergrößerungen ist Bromsilberpapier sehr geeignet. Während nämlich die Chlorsilberpapiere nur dann brauchbare Resultate lieferten, wenn man das Bild der Platte mittels direkten Sonnenlichtes auf sie auffallen ließ, genügt bei den Bromsilber-Emulsionspapieren kurze Belichtung mit einer Lampe in einem einfachen Skioptikon zur Erzeugung des latenten Bildes, das mit Hilfe geeigneter Entwickler entwickelt und dann fixiert wird.

Das Bromsilber-Gelatinepapier hat bei all seinen hervorragenden Eigenschaften einen Nachteil, der darin besteht, daß der Ton der Kopien schwarz und kalt ist, während man für manche Zwecke wärmere Farbtöne bevorzugt. Solche werden durch Chlorsilber-Gelatinepapiere (*Eder* und *Pizzighelli* 1881) und Chlorbromsilberpapiere (*Eder*) geliefert, wenn man sie kurz belichtet und dann in geeigneter Weise entwickelt. Beide sind viel weniger empfindlich als die Bromsilberpapiere, was für manche Amateurarbeiten nur als Vorzug gelten kann, und die Töne sind warm braunstichig. «Velox»- und «Lenta»-papiere sind deshalb gerade bei Amateuren sehr beliebt.

Die silberhaltigen Positivpapiere sind zweifellos zu den gewöhnlichen Zwecken der Photographen völlig ausreichend. Will man aber künstlerische Bilder herstellen, die ihrem Aussehen nach an Zeichnungen erinnern sollen, so beeinträchtigt die dünne Gelatine- oder Kollodiumschicht die Wirkung. Es war deshalb erwünscht, daß man zu solchen Kopien Papiere herstellte, bei welchen die lichtempfindlichen Salze sich direkt auf der Papierfaser befanden. Mit Silbersalzen ist die Fabrikation solcher Papiere nur unvollkommen gelungen, weil die

einzigen Silbersalze, die genügende Empfindlichkeit besitzen, die Silberhalogenide, in Wasser unlöslich sind und daher auf der Faser ausgefällt werden mußten, so daß sich eine ungleichmäßige Verteilung der Körnchen nicht vermeiden ließ.

Man konnte aber vermuten, daß man weit homogenere Salzschichten zu erzeugen vermag, wenn man die Lösung lichtempfindlicher Salze auf der Faser eintrocknen läßt. Als zu diesem Zwecke besonders geeignet haben sich die Ferrisalze leicht oxydierbarer Säuren wie Weinsäure und Zitronensäure erwiesen (*Herschel* 1842). Belichtet man die so präparierten Papiere, so werden die Ferrisalze zu Ferrosalzen reduziert, welche aus den Salzen der Edelmetalle die Metalle ausscheiden (Argentotypie 1842, Platinotypie 1873), mit Tannin oder Gallussäure im Gegensatz zu den Ferrisalzen keinen schwarzen Niederschlag geben (Galluseisenverfahren 1859) und mit Ferricyankalium im Gegensatz zu Ferrisalzen Turnbulls Blau bilden (Cyanotypie 1842).

Weder das Galluseisenverfahren noch die Cyanotypie wird zum Kopieren von Photographien verwandt. Zum Kopieren von Zeichnungen aber (Lichtpausverfahren) bedient man sich der beiden Methoden mit Vorliebe. Die Cyanotypie liefert weiße Linien auf blauem Grunde, das Galluseisenverfahren schwarze Linien auf weißem Grunde. Die Herstellungsweise der Kopien ist sehr einfach, da man die präparierten Lichtpauspapiere fabrikmäßig herstellt, so daß sie in den Zeichenwarengeschäften käuflich zu haben sind. Die ganze Arbeit besteht darin, daß man das mit der Zeichnung bedeckte Papier belichtet und dann in Wasser wäscht, um das überschüssige Ferrisalz zu entfernen.

Ebenso einfach ist die Handhabung des Platinpapieres, das auch in fertigem Zustande in den Handel kommt. Durch bestimmte Tonbäder kann man den kalten grauschwarzen Platinton variieren. Die Platinbilder sind unbegrenzt haltbar, aber bei dem hohen Platinpreise bedeutend teurer als Silberbilder.

Es läßt sich nicht leugnen, daß die Anwendung der Silberpapiere, vom ökonomischen Gesichtspunkte aus betrachtet, verwerflich ist. Ungeheure Silbermengen, die sich in den Tonbädern ansammeln, werden weggegossen

weil weder Photographen noch Amateure meistens imstande sind, diese Flüssigkeiten aufzuarbeiten und die wertvollen Bestandteile wiederzugewinnen. Das Silber als Farbstoff ist an sich schon teuer, durch die unökonomische Art, in der er aufgetragen wird, und die sich nicht vermeiden läßt, steigert sich sein Preis noch bedeutend. Es wäre also von größter Bedeutung, wenn an die Stelle des Silbers ein anderer echter Farbstoff treten könnte, dessen Preis gering wäre. Natürlich dürfte die Handlichkeit des Verfahrens, die ja bei Verwendung der Silberpapiere einen hohen Grad erreicht hat, nicht vermindert werden.

Tatsächlich ist es gelungen, beliebige Farbstoffe an Stelle des Silbers zu verwenden; die Einfachheit des Silberpapierverfahrens ist aber bisher noch nicht erreicht worden, so daß der genügsame Amateur an diesem einstweilen festhält.

Der billigste, haltbarste und ausgiebigste schwarze Farbstoff ist der Lampenruß. Alte gedruckte Bücher geben den Beweis dafür, daß er jahrhundertelang unverändert bleibt. Eine größere Haltbarkeit ist auch von Lichtbildern nicht zu verlangen.

Es wurde nun ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem Ruß an die Stelle des Silbers tritt. Dasselbe macht sich die Beobachtung *Talbots* (1852)[2] zu Nutze, nach welcher Gelatine, die mit Kaliumbichromat vermischt ist, durch das Belichten ihre Auflöslichkeit im Wasser verliert. Versetzt man also Chromatgelatine mit einem Pigment, bestreicht Papier mit dieser Masse, läßt die Schicht trocknen und belichtet, so werden die belichteten Stellen unlöslich. Löst man dann die unbelichteten Partien heraus, so erhält man ein Positiv in der Farbe des beigemischten Pigmentes. Nach dieser Methode arbeitete *Poitevin* (1855), ohne aber befriedigende Resultate zu erzielen. Ganz dunkle Töne kamen zwar deutlich zum Vorschein, aber die Zwischennuancen verschwanden.

Den Grund für diesen Mißerfolg erkennt man aus folgender Überlegung, die *Laborde* (1858)] anstellte: Da die Wirkung des Lichtes zuerst an der Oberfläche stattfindet und dann in die tieferen Teile der Schicht hinabdringt, so wird nur an sehr stark belichteten Stellen die Schicht völlig unlöslich, während an den weniger expo-

nierten Partien nur die Oberfläche angegriffen wird. Die Gelatine wird also unter den unlöslichen Teilen weggelöst, so daß diese keinen Halt mehr haben und weggewaschen werden. Man muß die Schicht also von der Rückseite her belichten.

Will man ein Diapositiv auf einer Glasplatte anfertigen, so erhält man auf diese Weise gute Resultate. Muß man aber durch Papier hindurch belichten, so werden die Umrisse unscharf und die Bilder verzerrt.

Da hier ein Problem von ungeheurer Wichtigkeit vorlag, so ist es selbstverständlich, daß man nicht eher ruhte, bis man es wenigstens einigermaßen gelöst hatte. Bahnbrechend wirkte *Fargier* (1860), der die von oben belichtete Schicht mit Kollodiumlösung übergoß, den Äther verdunsten ließ und dann die ganze Platte in warmes Wasser tauchte. Die nicht belichteten Partien lösten sich im Wasser auf, die belichteten blieben an dem Kollodiumhäutchen kleben, das auf eine andere Unterlage, z. B. weißes Papier übertragen werden konnte. Die fertigen Bilder waren also mit einer Kollodiumhaut überzogen.

Das war ein Nachteil, der bei dem Verfahren von *Swan* (1864) vermieden wurde. Anstatt sie auf Kollodium zu übertragen, drückte er die in kaltem Wasser aufgequollene Schicht zuerst auf einen Bogen Papier auf, zog sie dann von der ersten Unterlage ab, löste die nicht belichtete Gelatine in warmem Wasser auf und übertrug den Rest dann zum zweiten Male, und zwar diesmal auf das Substrat, auf dem das Bild wirken sollte. Im Prinzip wird der Pigmentprozeß auch heute noch nach *Swans* Angaben ausgeführt.

Vor den Silberbildern haben die Pigmentdrucke manche Vorzüge. Man kann die Farben so wählen, wie sie zu dem gewünschten Bilde geeignet erscheinen. Besonders wichtig ist es, daß man Reproduktionen von Zeichenskizzen mit demselben Farbstoff herstellen kann, mit dem diese angefertigt sind. Denn für die Ausführung des Prozesses ist es gleichgültig, ob man der Chromatgelatine Kohlenstaub oder Graphit oder Rötel zumischt, wodurch man die völlig naturgetreue Wiedergabe von Kohle-, Bleistift- oder Rötelskizzen bewirken kann.

Die doppelte Übertragung der Schicht erfordert einige Übung, weshalb die große Masse der Liebhaberphotographen sich nicht mit dem Pigmentdrucke befaßt. Die Bilder sind aber von solcher Schönheit, daß in den Kunstanstalten dieses Verfahren immer mehr in den Vordergrund rückt.

Will man die Übertragung der Schicht vermeiden, so benutzt man an Stelle des Pigmentdruckes den Gummidruck, der aber wieder andere Unbequemlichkeiten mit sich bringt, so daß auch er von Laien wenig gehandhabt wird.

Das Verfahren beruht auf der von *Poitevin* (1855)[3] gefundenen Tatsache, daß mit Kaliumbichromat versetztes Gummi arabicum im Lichte ähnlich wie Gelatine unlöslich im Wasser wird. Der erste brauchbare Gummidruck wurde von *Pouncy* (1858)[4] hergestellt. Man arbeitet in ähnlicher Weise wie bei dem Pigmentdruck. Da man aber die Schicht sehr dünn nimmt, so verschwinden beim Waschen die Halbtöne nicht so vollständig wie bei der Gelatineschicht. Immerhin gehen die feinen Bilddetails verloren. Deshalb hat man lange Zeit die anderen Prozesse vorgezogen. Erst als Liebhaber sich bemühten, stimmungsvolle künstlerische Aufnahmen herzustellen, kam man auf den Gummidruck zurück, mit dessen Hilfe man besonders gut größere Bilder mit reichen Kontrasten von Licht und Schatten herstellen kann. Eine einzige Schicht reicht zum Erzielen der Wirkung nicht aus. Deshalb versieht man Bild und Platte mit Paßmarken, belichtet, wäscht die löslichen Teile der Schicht mit kaltem Wasser weg, streicht eine neue pigmenthaltige Schicht über die alte und vollzieht den Prozeß von neuem. Manchmal sind fünf Schichten notwendig, wenn der gewünschte Effekt erreicht werden soll.

Gummidruckpapiere für einmaliges Kopieren sind auch im Handel erhältlich. Aber auch deren Entwickelung ist weniger bequem als die der Silberpapiere; allerdings kann man auf ihnen mit sehr kontrastreichen Negativen schöne Wirkungen erzielen.

Die käuflichen direkt kopierenden Kohlepapiere sind ein Mittelding zwischen Pigment- und Gummidruckpapieren. Die Farbe sitzt nur auf der Oberfläche der Schicht, wird also an den unbelichteten Stellen wegge-

waschen und bleibt an den belichteten erhalten. Das Papier wird in mehreren Farben in den Handel gebracht.

Die andere Eigenschaft des Chromatgummis, im Lichte seine Klebrigkeit zu verlieren, ist zu dem für die Keramik wichtigen Einstaubverfahren nutzbar gemacht worden. Ebenso wie Gummi verhalten sich auch andere klebrige Substanzen wie Zucker, Honig usw. Die Idee zu diesem Verfahren stammt von *Garnier* und *Salmon de Chartres* (1858)[5], die fanden, daß Ferrizitrat, das stark hygroskopisch ist, diese Eigenschaft verliert, wenn es durch Belichten in das Ferrosalz verwandelt wird. An den nicht belichteten Stellen bleibt demnach feines Pulver haften, welches von den belichteten, nicht mehr hygroskopischen Stellen abfällt. Wenn man zum Einstauben Porzellanfarbe anwendet, so kann man die Bilder direkt auf Porzellan übertragen und sie dann einbrennen. Noch geeigneter wurden diese Bilder zu keramischen Zwecken, als *Poitevin* (1860) sie zuerst auf Kollodiumhäutchen und dann erst auf Porzellan übertrug.

Die Klebrigkeit der Eisensalze war aber nicht so groß, daß man hätte sicher sein können, immer brauchbare Kopien zu erhalten. Das war erst der Fall, als man die Bichromatmethode auf das Einstaubverfahren übertrug. Auch hierbei haben *Garnier* und *Salmon* bahnbrechend gewirkt. Nachdem die Methode sorgsam ausgearbeitet worden war, wuchs sie zu einem Industriezweige heran, der prachtvolle Glas- und Porzellanbilder zu liefern imstande ist.

§ 3.

Entwickelung der photographischen Reproduktionsmethoden.

Die modernen photographischen Verfahren gestatten, eine unbeschränkte Anzahl von Kopien von einem einzigen Negativ zu machen. Wendet man empfindliche Methoden an, so kann man Bilder erhalten, die bis in die feinsten Details genau und scharf sind. Wertvollen Büchern kann man solche Lichtbilder beiheften, ohne daß dadurch ihr Preis wesentlich erhöht wird. Bei billigen Büchern aber, Zeitschriften oder gar Tageszeitungen ist das Beilegen von

Photographien unmöglich, weil ein einziges Bild häufig teurer ist als die ganze Zeitung. Für das Buchdruckgewerbe war es daher von jeher eine wichtige Frage, ob man nicht die Photographie zur Herstellung von Klischees verwenden könne, die den Holzschnitten oder den geätzten Stein- oder Metallplatten entsprächen.

Dieses Problem ist ebenso alt wie das der eigentlichen Photographie. Es ist auch häufig in ähnlicher Weise wie dieses gelöst worden. Charakteristisch hierfür sind die ersten Versuche von *Nicéphore Niepce*, die wir oben (S. 33) kennen gelernt haben. Wir sahen, daß sie als Grundlage die Tatsache hatten, daß Asphalt im Lichte seine Löslichkeit in Lavendelöl verliert. Mit Hilfe dieses Verfahrens gelang es *Niepce*, nicht nur Lichtbilder auf Silberplatten zu erzeugen, sondern auch Kupferplatten so zu ätzen, daß er mit Druckerschwärze Abzüge auf Papier herstellen konnte, die er «Heliographien» nannte. Aus seinen Aufzeichnungen geht nicht deutlich hervor, wie er sie verfertigte. Man muß aber wohl als sicherstehend annehmen, daß er die mit Asphaltlack überzogene Platte unter dem zu reproduzierenden Bilde belichtete, sie mit Lavendelöl oder Terpentinöl abwusch, so daß die unbelichteten Stellen herausgelöst wurden, und daß er dann die freigelegten Metallpartien mit Hilfe einer Säure ätzte. Löste er dann den belichteten Asphalt mit Alkohol weg, so erhielt er eine Platte, deren tiefe Stellen auf dem Abdruck dunkel, deren erhabene Flächen hell erscheinen mußten. Der Abdruck in der Kupferdruckpresse mußte demnach so vor sich gehen, wie es für Tiefdruckplatten Brauch ist, die tiefen Stellen mußten also mit Druckerschwärze gefüllt werden, die erhabenen dagegen freibleiben.

Als nun die Daguerreotypie große Fortschritte machte und so überraschend schöne Bilder lieferte, trat der Asphaltprozeß zunächst etwas in den Hintergrund, besonders als es gelang, die Daguerreotypien mit Salpetersäure, Königswasser, Kupferchlorid usw. zu ätzen, und so in abdruckbare Platten zu verwandeln. Man erhielt mit Hilfe dieses Verfahrens Heliogravüren von bemerkenswerter Feinheit. Bald aber gerieten diese primitiven Versuche in Vergessenheit, als das Asphalt- und das Chromatverfahren ihren Siegeslauf antraten.

Die Asphaltmethode, die von *Nicéphore Niepce* in ihren Grundzügen ausgedacht war, lieferte nur Bilder in Strichmanier, da an den nicht belichteten Stellen die Säure die Platte tief anätzte, während die belichteten Partien völlig erhalten blieben. Von einer wirklich brauchbaren Wiedergabe photographischer Bilder konnte aber erst dann die Rede sein, wenn es gelang, auch die Halbtöne wiederzugeben. Das ist *N. Niepces* Vetter *Niepce de St. Victor*[1] in ausgezeichneter Weise gelungen.

Zunächst nahm er nicht mehr Zinn-, sondern Stahlplatten, die sich leichter ätzen lassen, zu seinen Versuchen. Die bedeutendste Neuerung aber war das Rauhätzen der Platten in Aquatinta-Manier mit Hilfe von Harzstaub. Er verfuhr in der Art, daß er auf die fertig entwickelte und getrocknete Stahlplatte ganz feinen Harzstaub mit Hilfe eines Blasebalgs aufstäubte und durch Erhitzen der Platten festschmolz. Wenn man nun die so präparierte Platte der Säure aussetzte, so wurde sie rauh geätzt, wodurch die Halbtöne beim Drucken in der Kupferdruckpresse gut zum Vorschein kamen.

Die von dem Erfinder selbst und anderen Künstlern jener Zeit herrührenden Heliographien weisen äußerst zarte Mitteltöne auf, die sie dem Aquatintakorn verdanken.

In völlig anderer Weise gelangte *Fox Talbot* (1859)[2] zu Heliogravüren mit Halbtönen. Er benutzte Kupferplatten und an Stelle des Asphaltes Chromatgelatine als lichtempfindliche Schicht. Dieses Gemisch wird durch Belichten bekanntlich unlöslich in warmem Wasser. Gleichzeitig aber wird die Gelatine gehärtet und das um so mehr, je länger die Belichtung andauert, je mehr Chromichromat sich also bildet. Die stark gehärteten Leimpartien sind für Eisenchloridlösung undurchlässig, während die weniger gehärteten darin aufquellen, ohne zerstört zu werden. Dadurch, daß *Talbot* die Platten mit Eisenchlorid ätzte, erhielt er demnach Kupferätzungen, bei denen die belichteten Stellen um so höher lagen, je intensiver das Licht gewirkt hatte. Als später *Klič* (1879)[3] die Methode von *Talbot* mit dem Einstaubverfahren von *Niepce de St. Victor* kombinierte, erhielt er Tiefdruckplatten mit gekörntem Grund, die alle bis dahin bekannten Heliogravuren bei weitem an Feinheit der Halbtöne übertrafen.

Zu derselben Zeit, in der man mit dem Asphalt- und dem Chromatleimprozeß bei der Herstellung geätzter Metallplatten so gute Erfahrungen machte, bemächtigten sich auch die Lithographen dieser Methoden. Sie erzielten ebenfalls ungeahnt gute Resultate, besonders nachdem von *Asser* und von *Osborne* (1859) ein Umdruckverfahren angegeben worden war. Dieses bestand darin, daß zuerst ein Bild auf mit Chromatleim, -eiweiß oder -gummi präpariertem Papier hergestellt wurde, daß dann die erhabenen Stellen dieses Negativs mit Fettfarbe bestrichen wurden, die man auf den Stein übertrug. Der so behandelte Stein wurde geätzt. Besonders zur Reproduktion von Plänen, Karten und Linearzeichnungen war diese Methode äußerst geeignet. Manchmal wurden auch in derselben Weise Zinkplatten zum Zinkflachdruck hergestellt.

Die auf Chromatgelatine hergestellten Negative, die sich zu diesen Umdrucken eignen, besitzen die wertvolle Eigenschaft, nur an den reliefartig an der Platte klebenden Gelatineteilchen nach dem Befeuchten Farbe anzunehmen. Man kann also diese Platten direkt zum Drucken verwenden, wie es *Poitevin* (1855) zuerst ausführte, und erhält so Abdrücke, die man Lichtdrucke nennt. Als später der Lichtdruck bedeutend verbessert und zum Drucken in Schnellpressen (1873) geeignet wurde, stieg seine Beliebtheit. Er hat aber den Nachteil, daß die Lichtdruckplatten nicht mit den Lettern zugleich in der Buchdruckerpresse benutzt werden konnten. Zu ganz billigen Reproduktionen war also auch dieses Verfahren nicht geeignet.

Selbst wenn die Lichtdruckplatten gehärtet waren, so hatten sie doch nur eine kurze Lebensdauer, weil sie sich leicht abnutzten. Deshalb sind die Methoden, die es ermöglichen, die Reliefplatten abzuformen, als große Vervollkommnung anzusehen. Solche Abformungen mit Hilfe der Galvanoplastik lieferte zuerst *Pretsch* (1855)[4] in brauchbarer Gestalt. Allerdings waren noch Retuschen durch den Kupferstecher nötig, aber an Schönheit übertrafen diese Bilder selbst die *Talbot*schen Kupferätzungen.

Man kann nun auf Chromatgelatineplatten Reliefs in zweierlei Weise herstellen, indem man entweder die nicht belichteten Stellen mit warmem Wasser weglöst,

wie es bei dem Pigmentdruck gebräuchlich ist, oder indem man sie in kaltem Wasser aufquellen läßt. Im ersten Falle sind die belichteten, im zweiten die nicht belichteten Stellen erhaben. Da aber die gequollenen Gelatinepartien sehr weich und daher leicht verletzlich waren, so sah man bald von der Entwickelung in kaltem Wasser ab und verwandte nur noch die gehärteten Gelatinereliefs.

Auch die galvanoplastische Abformung wurde verlassen, als *Woodbury*[5] eine Methode angab, die Reliefs mit Hilfe hydraulischer Pressen in Bleiplatten abzudrücken. Druckte man nun diese Platten mit transparenter Farbe ab, so erhielt man Bilder mit allen Halbtönen, da die Schatten um so dunkler wurden, je tiefer die Stellen in der Platte waren, welche mit der durchscheinenden Farbe angefüllt wurden.

Ebensowenig wie die Metallätzungen waren die Woodburyplatten als Klischees zur Verwendung auf Druckerpressen geeignet, weil die Farbwalze nur die höchsten Stellen des Reliefs färben würde, derart, daß alle Zwischentöne verschwinden müßten. Zunächst waren zu diesem Zwecke also nur Hochätzungen von Bildern in Strichmanier zu gebrauchen.

Man hatte aber schon früh gefunden, daß man bei Hochätzungen die Halbtöne dadurch hervorbringen kann, daß man die Platte körnt, d. i. in die erhabenen Stellen um so mehr Vertiefungen hineinbringt, je heller der Ton werden soll. Die Gesamtwirkung solcher gekörnter Bilder ist meistens richtig in bezug auf Verteilung von Licht und Schatten, aber im Einzelnen ist die Ausführung roh. Trotzdem muß die Herstellung gekörnter Platten durch *Gillot* (1850) und *Nègre* als ein bedeutender Fortschritt bezeichnet werden.

Aber erst mit Hilfe des Rasterverfahrens gelang es, Druckklischees zu liefern, die vermöge ihrer feinen Ausführung und ihrer Billigkeit bald dominierend wurden. Schon im Jahre 1852 hat *Talbot*[6] das Prinzip dieses Verfahrens auseinandergesetzt: Wenn man zwischen dem Negativ und der Chromatgelatineplatte feinen Netzstoff während des Kopierens anbringt, so wird das Licht durch die Fäden in seiner Wirkung beeinträchtigt. Am wenigsten wird es im Mittelpunkt der kleinen Quadrate gehindert, dort also wird

die Gelatine zuerst verändert. Wenn das Licht längere Zeit hindurch wirkt, so wird die chemisch veränderte Stelle immer größer und sie füllt bei sehr kräftiger Wirkung das ganze Quadrat aus. Wenn also das Licht durch Negativ und Gewebe hindurch eine bestimmte Zeit gewirkt hat, so ist unter den durchsichtigen Stellen der Platte die Belichtung so weit gegangen, daß alle Gelatine verändert ist, während unter den dunkelen Stellen je nach dem Grade der Schwärzung größere und kleinere Punkte entstanden sind. Entwickelt man nun die Platte in bekannter Weise, und druckt sie auf eine Metallplatte ab, so entsteht nach dem Ätzen eine aus größeren und kleineren Punkten gebildete Hochdruckplatte, bei welcher die Halbtöne deutlich zum Vorschein kommen. Da man Zinkplatten am leichtesten ätzen kann, so wandte man sie in der Folge mit Vorliebe an und bezeichnete die mit ihrer Hilfe hergestellten Bilder irgendwelcher Art als Zinkotypien, während Reproduktionen von photographischen Aufnahmen Autotypien genannt wurden.

Natürlich wandte man der Herstellung geeigneter Raster besondere Aufmerksamkeit zu. Man benutzt mit Vorliebe Glasplatten, in welche parallele oder gekreuzte Linien eingeritzt sind, und schaltet sie entweder zwischen die Platte und das Negativ, oder bei der Aufnahme des Negativs vor das Objektiv, so daß man schon gerasterte Negativs erhält. Außer den Linienrastern, die den Bildern eine häßliche regelmäßig angeordnete Punktierung geben, sind auch Kornraster im Gebrauch, bei deren Anwendung dieser Übelstand wegfällt

Die photographische Technik hat also die Reproduktionsverfahren in ungeahnter Weise vermehrt und bereichert, so daß vom feinsten Kunstdruck bis zur rohesten Zeitungsillustration alle Bilder auf photographischem Wege hergestellt werden können.

Will man Photographien auf Gewebe übertragen, so tränkt man diese mit lichtempfindlichen Salzen beizenbildender Schwermetalle. Dann belichtet man die präparierten Stellen unter einem Negativ, so daß sich an den belichteten Stellen die entsprechenden Oxyde bilden, die sich mit der Faser verbinden. Wäscht man nun das überschüssige Salz aus dem Gewebe aus und färbt dieses mit Beizenfarbstoffen, so erscheint das Bild in der ge-

wünschten Farbe. Solche Photographien wurden zuerst von *Cobenzl* in der Mitte der neunziger Jahre hergestellt. Später wurde das Verfahren von *Bovrel*[7] verbessert.

§ 4.

Geschichte der Farbenphotographie.[1]

Wenn auch Photographien und Lichtdrucke Umrisse und Schattierungen der Objekte mit großer Naturwahrheit wiederzugeben imstande sind, so fehlt ihnen zur Vollkommenheit doch eins: die Farbe. Bilder in den natürlichen Farben herzustellen ist das vornehmste Ziel, das sich die Photographie gesteckt hat. Bei oberflächlicher Überlegung denkt man, man würde mit Leichtigkeit zu diesem Ziele gelangen, wenn man eine Substanz entdeckte, die farbenempfindlich wäre, und die unter dem Einflusse farbigen Lichtes selbst farbig würde.

Ein solcher Stoff ist nun tatsächlich aufgefunden worden in Gestalt schwach belichteten Chlorsilbers. Schon im Jahre 1810 beschrieb *Seebeck*[2] die überraschende Tatsache, daß Chlorsilber unter dem Einflusse eines Sonnenspektrums die Farbe annimmt, die darauf einwirkt. Die Versuche sind in *Goethes* Farbenlehre wiedergegeben. Besonders deutlich war die rote Farbe zu erkennen, gut sichtbar auch die blaue, Grün erschien als helles Blau, violett wurde rötlichbraun, und die Zone im Ultravioletten lavendelgrün. Schon aus dieser Beschreibung geht hervor, daß die auf dem Chlorsilber hervorgerufenen Farben nicht naturgetreu sind, daß man also für die Farbenphotographie nicht viel von ihnen erhoffen kann, besonders da weißes Licht die dunkelsten Töne hervorruft. Am schwersten fiel es aber ins Gewicht, daß es nicht gelang, die Farben zu fixieren. Da nun das Interesse für photochemische Fragen in jener Zeit noch gering war, und *Seebecks* Versuche keinen praktischen Wert hatten, so blieben sie unbeachtet, so daß dreißig Jahre später (1840) *Sir John Herschel*[3] von neuem entdeckte, daß Chlorsilber und Bromsilber farbenempfindlich sind.

Losgelöst von allen analogen Erscheinungen mutet diese Entdeckung den Chemiker wie ein Wunder an. Jahrzehntelang konnte man sie nicht naturwissenschaftlich

erklären. Erst die neueste Zeit hat andere Phänomene aufgedeckt, die eine Erklärung ermöglichen.

Vor allen Dingen mußte man die Natur des schwach belichteten Chlorsilbers kennen. Die Forschungen über Photohaloide (S. 139) haben darüber Auskunft gegeben. Faßt man nämlich diese Substanzen als Adsorptionsverbindungen auf, so hat man in den im weißen Lichte entstandenen Photohaloiden ein Gemisch des Halogensilbers mit Silberteilchen verschiedenster Dimensionen anzunehmen. Jedem Durchmesser dieser kolloidalen Teilchen entspricht eine bestimmte Farbe, und all diese Farben mischen sich zu der grauvioletten Nuance des schwach belichteten Chlorsilbers. Wirkt nun einfarbiges, z. B. rotes Licht auf dieses Gemenge ein, so wird es von allen Teilchen, mit Ausnahme der roten, absorbiert. Es zerstört mit Ausnahme der roten Bestandteile das Photochlorid, indem es die kolloidalen Teilchen in kristallisiertes Silber überführt, so daß außer diesem nur noch rote Teilchen übrig bleiben.

Das Verhalten des Chlorsilbers gegen farbiges Licht ist nicht ohne Analogon geblieben. Es hat sich gezeigt, daß das Nachtblau der Badischen Anilin- und Sodafabrik[4] in noch höherem Grade farbenempfindlich ist als Chlorsilber. Will man dieselbe Erklärung für das Verhalten beider Stoffe liefern, so muß man annehmen, daß die mit Nachtblau gefärbte Faser kolloidale Teilchen verschiedenster Größe adsorbiert enthalte, und daß jeder Teilchengröße eine bestimmte Farbennuance entspreche.

Bei dieser Theorie ist als leitender Grundsatz das allgemeine zuerst von *Draper* ausgesprochene Gesetz angenommen worden, daß nur diejenigen Lichtstrahlen photochemisch wirken können, die von dem System absorbiert werden, daß also auch ein Farbstoff nur von den Lichtstrahlen ausgebleicht wird, die seine Eigenfarbe nicht besitzen. Ein lichtempfindliches Farbstoffgemisch wird also durch einfarbiges Licht so zerlegt, daß der Bestandteil erhalten bleibt, welcher der Spektralfarbe der auffallenden Strahlen entspricht.[5] Unter Anwendung dieses Gesetzes wird es im Prinzip möglich, farbige Photographien zu erzeugen. Notwendig dazu ist ein geeignetes Gemisch von unechten Farbstoffen, die zu Weiß ausbleichen, und die sich zu einem indifferenten Grau

vermischen. *Liesegang*[6], *Neuhauß*[7] und *Worel*[8] haben mit Erfolg solche Bilder hergestellt. Es gelang aber noch nicht, sie genügend zu fixieren. Am haltbarsten wurden die Farben beim Behandeln mit Schwermetallsalzen, welche die Farbstoffe in Farblacke verwandelten. Ein zweiter Nachteil ist die große Unempfindlichkeit des Verfahrens.

Jedenfalls ist im Prinzip das Problem der Herstellung farbiger Lichtbilder nach dem Ausbleichverfahren gelöst. Praktische Anwendung aber hat diese Methode noch nicht gefunden. Ähnlich geht es mit einer Herstellungsweise bunter Chlorsilberbilder, die mit der *Seebeck-Herschel*schen große Ähnlichkeit besitzt, in ihren Grundlagen aber doch von ihr ganz verschieden ist; es ist dies die von *E. Becquerel*[9] [10] angegebene Methode der Interferenzfarbenbilder.

Dieser Forscher setzte die Untersuchungen von *Seebeck* und *Herschel* fort, als er im Jahre 1850 gut polierte Silberplatten chlorierte und auf die Oberflächenschicht das Sonnenspektrum einwirken ließ. Es gelang ihm so, nach rastlosem Bemühen, ein Spektrum in den natürlichen Farben mit den deutlichsten *Fraunhofer*schen Linien wiederzugeben. Er konnte die Bilder aber nicht fixieren. Alle seine Versuche, sie dadurch haltbar zu machen, daß er das unveränderte Chlorsilber weglöste, schlugen fehl, weil bei jeder Veränderung der Schicht auch die Farben verschwanden.

Während *Becquerels* Hoffnung, die wissenschaftliche Welt würde sich für seine Forschungen interessieren, unerfüllt blieb, bemächtigte sich einer der bedeutendsten Vorkämpfer der photographischen Technik, *Niepce de St. Victor*, seines Verfahrens und brachte auf empfindlicheren Platten farbenprächtige Bilder hervor. Aber auch ihm gelang trotz eifriger Bemühung das Fixieren der Farben nicht.

Die Theorie des *Becquerel*schen Verfahrens ist in einwandfreier Weise von *Zenker*[11] dargelegt worden. Seiner Ansicht nach handelt es sich bei den nach dieser Methode hergestellten Bildern nicht um Körperfarben, sondern um Scheinfarben, die das Resultat von Interferenzwirkungen sind. Da sie nur an Chlorsilberschichten, die sich auf einer gut spiegelnden Platte befinden, wahr-

genommen werden, so muß man annehmen, daß die spiegelnde Schicht zu ihrem Zustandekommen notwendig ist. Läßt man aber auf eine Spiegelfläche Lichtwellen auffallen, so werden sie reflektiert, und es bilden sich stehende Wellen aus, in deren Bäuchen die chemische Wirkung zweifellos am größten ist. Es werden also Systeme von Silberpünktchen gebildet, die in Ebenen liegen, deren gegenseitiger Abstand so groß ist wie die Entfernung zweier Schwingungsbäuche voneinander, also für alle Farben verschieden.

Fällt nun auf ein solches System von Silberspiegeln ein weißer Lichtstrahl, so werden alle Komponenten, deren Wellenlänge nicht gleich dem doppelten Abstande der Spiegel ist, durch Interferenz zerstört. Der austretende farbige Strahl erzeugt also dieselbe Farbenempfindung wie der, unter dessen Einfluß die Spiegel entstanden sind.

Auf Grund dieser Theorie ergibt sich die Möglichkeit, die Bilder zu fixieren. Wenn es nämlich gelingt, das farbgebende Medium, d. i. die Silberkörnchen, in richtigem Abstande voneinander festzuhalten, so muß auch das Bild unverändert bleiben. Diese Aufgabe hat *Lippmann* (1891)[12] in der Weise gelöst, daß er auf Quecksilberspiegel Gelatineschichten goß, die Bromsilber emulgiert enthielten. Da die Gelatineschicht infolge des Fixierens ihre Dicke nicht verändert, so bleiben auch die Farben erhalten.

Daß sich in der Gelatine tatsächlich einander parallele Silberschichten gebildet haben, wies *Neuhauß* (1898)[13] bei viertausendfacher linearer Vergrößerung mikroskopisch nach.

Haucht man gegen die Platte, so quillt sie auf, die Entfernung der Lamellen wächst, die Farbe wird also nach dem langwelligen Teile des Spektrums hin verschoben. Das Umgekehrte tritt ein, wenn man das Bild unter einem schiefen Winkel betrachtet. Da dabei der Gangunterschied der reflektierten Wellen kleiner wird, so verschiebt sich die Farbe nach dem stärker brechbaren Teile des Spektrums hin.

Die Farbe der Bilder ist also sowohl von dem Betrachtungswinkel als auch von der Luftfeuchtigkeit abhängig. Da außerdem trotz aller Verbesserungen die Ex-

positionsdauer sehr lang ist, und die Bilder sich nicht kopieren lassen, so besitzt die Methode so viele Mißstände, daß sie einstweilen mehr wissenschaftliches Interesse als praktische Bedeutung hat.

Will man bunte Bilder technisch reproduzieren, so ist man in der Hauptsache auf die Dreifarbensynthese angewiesen. Man kann nämlich alle Farben des Spektrums durch geeignete Kombination dreier Grundfarben erzeugen, worauf zuerst *Le Blon*[14] (um 1706) hingewiesen hat. Man muß nun scharf unterscheiden zwischen der Kombination von Lichtern — der additiven Synthese — und von Pigmenten — der substraktiven Synthese. Der Unterschied besteht darin, daß ein Pigment aus dem darauf auffallenden weißen Licht eine bestimmte Strahlengattung absorbiert, so daß das reflektierte, komplentär gefärbte Licht mit Ausnahme der absorbierten sämtliche Lichtstrahlen enthält, während ein reines farbiges Licht nur aus den Strahlen besteht, die seiner Spektralfarbe entsprechen.

Mischt man also verschiedenfarbige Lichter zusammen, so wird das Strahlenbündel immer reicher an Strahlen, und wenn es alle Strahlen des Spektrums enthält, so beleuchtet es die Gegenstände weiß. Mischt man dagegen Pigmente zusammen, so absorbiert jedes derselben eine bestimmte Strahlenart, und trifft man die Mischung so, daß alle Strahlen des Spektrums absorbiert werden, so wird von darauffallendem weißem Lichte kein Strahl reflektiert, derart, daß die gefärbte Fläche schwarz erscheint. Da die Pigmente sich aber nicht völlig decken, so werden einzelne Strahlen nicht gänzlich ausgelöscht, so daß kein absolutes Schwarz, sondern ein trüber dunkelgrauer Ton entsteht.

Die vermittelst der additiven Synthese hervorgebrachten Farben werden demnach größere Leuchtkraft besitzen als die subtraktiv erzeugten. Bei Gemälden also, bei denen es weniger auf die Gleichförmigkeit als auf die Leuchtkraft der gemalten Flächen ankommt, tut der Maler gut, die gewünschten Nuancen nicht subtraktiv auf der Palette zu mischen, sondern additiv auf der Leinwand, indem er die Komponenten punktweise nebeneinander aufträgt, derart, daß jeder Punkt als Lichtquelle wirkt. Dadurch erzielt man ein eigenartiges Leuchten und Flimmern der gemalten Stellen, das bei glattem

Farbenauftrag nicht erreicht werden kann. Natürlich tun solche Bilder nur aus einiger Entfernung gesehen ihre volle Wirkung.

Bei kleinen Bildern aber, die man aus der Nähe betrachtet, kommt nur die subtraktive Mischung von Pigmenten in Frage.

Ähnliche Wirkungen wie bei den Originalbildern möchte man nun auch bei den Reproduktionen hervorrufen. Tatsächlich ist das auch in den letzten Jahrzehnten mit Hilfe des Dreifarbendruckes gelungen. Diese Vervielfältigungsmethode beruht auf der Erfahrung, daß, wenn man rote, gelbe und blaue Pigmente zur Verfügung hat, man durch Mischung derselben alle anderen Farben hervorbringen kann: Rot und Gelb gibt gemischt Orange, Rot und Blau liefern Violett, und aus Gelb und Blau entsteht Grün. Einen farbigen Kupferstich stellt man demnach in der Weise her, daß man drei Bilder übereinanderdruckt, die der Reihe nach sämtliche roten, blauen und gelben Farbenwerte des bunten Bildes enthalten. Die Aufgabe des Kupferstechers ist es also, diese Werte für jede Platte ausfindig zu machen, was aber ein sehr schwieriges, fast unmögliches Unterfangen ist.

Während nämlich das Ohr aus einer Mischung von Tönen jeden einzelnen nach Höhe und Klangfarbe heraushören kann, faßt das Auge ein Farbengemisch immer als eine einzige einfache Farbe auf. Nur ein Mensch, der infolge von reichlicher Übung im Mischen von Pigmenten über eine große Erfahrung verfügt, kann aus einem Farbenton mit einiger Sicherheit herauslesen, in welcher Weise man ihn durch Mischen von Farbstoffen hervorbringen kann. Während also die Fähigkeit zur Analyse von Tongemischen eine angeborene Eigenschaft ist, gehört die Zerlegung von Farben in ihre Grundfarben zu den Fertigkeiten, die man sich nur durch Übung aneignen kann. Noch viel schwieriger als die qualitative Analyse einer Farbe ist die quantitative nach Intensitätswerten, bei der selbst der erfahrenste Kupferstecher manchmal großen Irrtümern ausgesetzt ist.

Die Analyse von Farben nach Art und Intensität ihrer Grundfarben kann man nun mit Hilfe photographischer Methoden leicht mechanisch durchführen, worauf *Maxwell* (1861)[15], *Collen* (1865)[16], *Ransonnet* (1866)[17]

und *Ducos du Hauron* (1868)[18] hinwiesen. Man muß, diesen Angaben entsprechend, drei Teilbilder herstellen, von denen jedes einzelne die Intensitätswerte aufweist, mit denen eine der drei Grundfarben an der Gesamtfärbung des Bildes beteiligt ist.

Die erste Aufgabe ist also die Zerlegung der von dem Objekte ausgehenden Strahlen in drei Komplexe, von denen jeder diejenigen umfaßt, die einer Grundfarbe entsprechen. Zu diesem Zwecke filtriert man die Strahlen durch sogenannte Lichtfilter. Dabei sind nun zwei Arten von Filtration möglich, von denen man die eine oder die andere anwendet, je nachdem man bei der Reproduktion die additive oder die subtraktive Farbensynthese anwenden will. Die eine Methode wählt als Farbe des Filters eine der Grundfarben, so daß nur eine einzige Farbenart durchgelassen wird, während die andere Methode so gefärbte Filter verwendet, daß zwei Farbenarten durchgelassen, die dritte dagegen zurückgehalten wird.

Will man die subtraktive Farbensynthese anwenden, so zieht man aus technischen Gründen die letztgenannte Filtrationsmethode vor. Als Farben der Filter wählt man Blauviolett, welches Rot und Blau, Orange, welches Rot und Gelb und Blaugrün, welches Gelb und Blau durchläßt. Die Farbe des als Sensibilisator dienenden Farbstoffs ist damit auch gegeben. Da nämlich ein Farbstoff die Silbersalze nur für die Lichtart empfindlich macht, die er selbst absorbiert, deren Farbe er also nicht besitzt, so muß man die Platten mit einem solchen Farbstoff behandeln, der die von dem Filter zurückgehaltene Farbe aufweist. Den oben beschriebenen Filtern entsprechen also der der Reihe nach gelbe, blaue und rote Sensibilisatoren.

Fallen nun die von einem farbigen Objekte ausgehenden Strahlen durch ein blauviolettes Filter hindurch auf eine mit gelbem Farbstoff behandelte Platte, so werden alle Stellen, die den blauen oder roten Teilen des Objekts entsprechen, geschwärzt, während die gelben Strahlen nicht wirken können. Stellt man dann weiter von dem so entstandenen Negativ ein Positiv auf Chromatgelatine her, so werden die den roten und blauen Strahlen entsprechenden Stellen nicht belichtet, lassen sich also mit

warmem Wasser wegwaschen, während die den gelben Teilen des Objekts entsprechenden Stellen erhalten bleiben. Ätzt man nun die Platte hoch, so muß man mit gelbem Farbstoffe drucken. Dieselbe Betrachtung gilt für die beiden anderen Grundfarben. Als Druckfarbe verwendet man also, worauf schon *Vogel* hingewiesen hat, die Farbe des Sensibilisators. Die gebräuchlichen Druckfarben sind Chromgelb, Pariser Blau und Krapplack.

Die Zwischentöne für die Bilder, die durch Buchdruck vervielfältigt werden sollen, erreicht man ähnlich wie bei dem Schwarzdruck dadurch, daß man Raster verwendet.

Klar und einigermaßen richtig sieht man die Bilder nur im durchfallenden Licht, wenn man sie also auf transparenter Unterlage druckt. Auf Papier sind die Töne trübe, weil die wenig durchsichtigen Pigmente zu viel Licht verschlucken und sich andererseits nicht so vollständig decken, daß die Mischung völlig subtraktiv genannt werden könnte. Reinere Farben würde man auch hier wie bei den Gemälden erhalten, wenn man mit Hilfe von Rastern die drei Farben auf der weißen Unterlage so anordnen könnte, daß sie sich gegenseitig nicht überdeckten, sondern dicht nebeneinander lägen. Dadurch würde nämlich an die Stelle der subtraktiven die additive Farbenmischung treten.

Eine andere Methode, farbige Kopien photographischer Aufnahmen herzustellen, ist von *König*[19] ausgearbeitet worden. Sie macht sich die von *Gros* aufgefundene Eigenschaft der Leukobasen zunutze, am Licht zu Farbstoffen oxydiert zu werden (S. 170). Das Verfahren baut sich auf dem Prinzip des Dreifarbendruckes auf. Da es sich um subtraktive Farbenmischung handelt, so muß man als Grundfarben Blau, Gelb und Rot wählen. Blaue Bilder lassen sich aber mit Hilfe von o-Clor-tetraäthyldiamido-triphenyl-methan, gelbe mit Leukofluoresceïn, rote mit p-Leukanilin oder Leukorhodaminen erzeugen. Die Photoxydation wird durch Zusatz von Salpetersäureestern des Glyzerins, des Mannits, der Glukose oder der Zellulose stark beschleunigt. Als Fixiermittel, welches die nicht gefärbten Mengen der Leukobase auflöst, hat sich Monochloressigsäure am besten bewährt.

Die farbige Kopie einer photographischen Platte

stellt man folgendermaßen her. Man löst etwas von der lichtempfindlichen Leukobase in Äther auf, vermischt die Lösung mit einer kleinen Menge Kollodium und gießt die so entstandene Flüssigkeit auf Papier. Am besten eignet sich dazu Kreide- oder Barytpapier. Nach dem Trocknen, das im Dunkeln vor sich gehen muß, setzt man das Papier unter dem zu reproduzierenden Negativ dem Tageslicht aus, wo bald ein farbiges Bild erscheint, das nach dem Baden in Monochloressigsäurelösung haltbar ist.

Kopien in den natürlichen Farben erhält man folgendermaßen. Zunächst stellt man in derselben Weise wie für den Dreifarbendruck drei Teilnegative her. Da von den Filtern je eine der drei Grundfarben absorbiert worden ist, so entsprechen die nicht geschwärzten Stellen der Platte den Teilen des Objektes, von denen das zurückgehaltene Licht ausgegangen ist. Mit Hilfe dieser drei Teilnegative kann man nun das Bild dadurch zustande bringen, daß man zunächst die unter dem Blaufilter, d. i. dem Filter, welches die blauen Strahlen zurückhält, hergestellte Platte zur Kopie eines blauen Bildes benutzt. Dieses wird ausgewaschen, fixiert, getrocknet und dann mit der Leukobase des gelben Farbstoffes behandelt. Darauf wird unter sorgsamer Beachtung der Konturen das unter dem Gelbfilter entstandene Negativ kopiert, und ebenso wird mit dem roten Bild verfahren.

Man nennt diese Methode Pinachromie. Für Vervielfältigungen in kleiner Zahl hat sie vor dem gewöhnlichen Dreifarbendruck manchen Vorzug, besonders deshalb, weil man nur die drei Negative herzustellen hat, während das schwierige Arbeiten mit Chromatgelatine und das Ätzen der Metallplatten wegfällt. In den photographischen Ateliers wird es sich wohl einbürgern können. Der chemische Vorgang erinnert einigermaßen an das Ausbleichverfahren. In beiden Fällen handelt es sich um eine Photooxydation. Während aber bei der Pinachromie der Farbstoff durch Oxydation der Leukobase erzeugt wird, unterliegt er bei dem Ausbleichverfahren einer völligen Zerstörung.

Welches der beiden Verfahren die größere Aussicht hat sich einzubürgern, läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Sicherlich ist die Pinachromie für den Amateur zu kompliziert. Wenn es daher gelingt, kopierfähige

farbige Diapositive herzustellen, dann wird man doch wohl dem Ausbleichverfahren erhöhte Aufmerksamkeit schenken müssen.

Wenn auch die Bilder, welche mit Hilfe der subtraktiven Synthese hergestellt sind, nicht die Klarheit der Färbung besitzen, die dem abgebildeten Objekt eigen ist, so wird man doch auf diese Art der Reproduktion nicht verzichten können. Unablässig ist man bestrebt, dem Verfahren die Vollkommenheit zu verschaffen, die es überhaupt erreichen kann. Schon jetzt sind in einigen Fällen Kopien von Bildern hergestellt worden, die an Farbenschönheit den Originalen wenig nachgeben. Aber auch weniger gelungene Reproduktionen sind bei ihrer Billigkeit als wertvoller Faktor in der Volkserziehung zu begrüßen. Wenn auch manchmal die Farbengebung etwas zu wünschen übrig läßt, das große Publikum hat doch an farbigen Reproduktionen einen ungleich größeren Genuß als an schwarzen Photographien. Außerdem sind die modernen künstlerischen Wiedergaben anscheinend schon richtiger in der Färbung, als die meisten Käufer es verlangen. Das nicht künstlerisch geschulte Auge ist schon mit erstaunlich unrichtigen Abbildungen zufrieden. Man könnte fast denken, der Sinn für richtige Farbentöne sei bei den Menschen noch seltener als gutes musikalisches Gehör.

Aber selbst die vollendetste Wiedergabe nach der subtraktiven Methode wird naturgemäß die Leuchtkraft der Objekte nicht erreichen, weil die Pigmente bei der Mischung gegenseitig ihre Farbtöne trüben. Lichtbilder, die in ihrer Färbung den Objekten nahezu gleichkommen, lassen sich nur mittels additiver Synthese hervorbringen.

Das Prinzip der Herstellung farbiger Photographien nach dem Verfahren der additiven Farbmischung hat zuerst *Maxwell* (1855) entwickelt. Seine Mehode konnte in der damaligen Zeit noch nicht praktisch ausgeführt werden, weil es an farbenempfindlichen Platten fehlte. Nachdem aber dieses Hindernis weggeräumt war, richtete man sich in den Hauptzügen nach seinen Angaben, die folgenden Wortlaut haben:

«Es sollen die Farben einer Landschaft ermittelt werden aus den Eindrücken, die ein für Strahlen jeder Farbe gleich empfindliches Präparat empfangen würde.

Man setze vor eine Kamera eine Scheibe roten Glases und mache die Aufnahme. Das Positiv von dieser wird überall da, wo in der Landschaft reichlich rotes Licht vorhanden war, durchsichtig sein, und wo jenes fehlte, undurchsichtig. Steckt man es nun mit der roten Scheibe zusammen in eine Zauberlaterne, so wird ein rotes Bild auf dem Schirm entworfen. Dasselbe Verfahren wiederhole man mit je einem grünen und einem violetten Glase und bringe mit drei Zauberlaternen die drei Bilder auf dem Schirm zur Deckung. Die Farbe eines jeden Punktes auf dem Schirm wird jetzt von derjenigen des gleichen Punktes in der Landschaft abhängen und, falls man die Helligkeit der Lampen richtig eingestellt hat, wird ein in bezug auf sichtbare Farben vollkommenes Abbild der Landschaft auf dem Schirm entworfen. Der einzige ersichtliche Unterschied wird darin bestehen, daß das Abbild minder rein in der Färbung sein wird als das Original.»

Die praktische Verwertung seiner Methode lag *Maxwell* fern, da er nur den Zweck verfolgte, *Youngs* Theorie der Farbenempfindung durch das Experiment zu stützen. Als ihm das an einigen prägnanten Beispielen gelungen war (1861)[21], hatte für ihn das Problem kein Interesse mehr. An seiner Stelle übernahm *Ducos du Hauron*[22] die Ausarbeitung des Verfahrens zu praktischen Zwecken. Dieser Forscher hat mit großer Schärfe des Geistes die Möglichkeiten diskutiert, die zu farbigen Photographien führen konnten. Seine ersten Bilder aber krankten ebenso wie *Maxwells* Versuche daran, daß die Platten für die langwelligen Strahlen noch unempfindlich waren. Erst nach *Vogels* Entdeckung der Sensibilisatoren erzielte er brauchbare Erfolge.

Die Grundfarben der additiven Synthese sind mit denen der subtraktiven nicht identisch. Während durch Mischung von Pigmenten kein Gelb hervorgebracht werden kann, ist dies durch Mischung von roten und grünen Lichtern wohl möglich. Nimmt man nun Violett und Rot, die beiden Enden des Spektrums die in breitem Streifen ihre Nuance nicht ändern, als Grundlichter an, so fügt sich Grün, die Mitte des Spektrums, als drittes Grundlicht gut ein. Aus diesen drei Lichtern kann man alle übrigen Spektralfarben zusammensetzen.

Diese Beobachtung führte *Young*[23] zu seiner Theorie der Farbenwahrnehmung (1807). Er stellt sich vor, die Netzhaut besitze drei Nervengruppen, von denen eine für violettes, die andere für grünes, die dritte für rotes Licht empfindlich sei. Wird keine dieser Gruppen gereizt, so hat das Auge die Empfindung von Schwarz, werden sie alle mit derselben Intensität gereizt, von Weiß. Rot und Grün in gleich großer Intensität geben Gelb, Grün und Violett liefern Blau usw. Je nachdem die Intensität der einen oder der anderen Farbe überwiegt, wird auch die Mischfarbe sich in der einen oder anderen Richtung verschieben.

Diese Hypothese ist zweckmäßig gewählt, da sie die Entstehung der Farbenempfindung erklärt. Größere Bedeutung als die einer Arbeitshypothese kommt ihr aber nicht zu, da die drei in Frage kommenden Nervenarten nicht in einwandfreier Weise aufgefunden worden sind, und nach *Maxwells* Angaben auch ein anderes Farbensystem zu demselben Resultate führen könnte.

Nehmen wir nun an, die von *Young* postulierten Nervengruppen existierten, so können wir mit Hilfe der Ermüdungserscheinungen feststellen, welche Farben wir als Grundlichter zu wählen haben. Wenn man nämlich das Auge mit Hilfe einer Grundfarbe ermüdet, die der Voraussetzung nach nur eine einzige Nervengruppe reizt, so muß die Farbe der anderen Grundfarben unverändert bleiben, wenn man das ermüdete Auge darauf richtet, weil dann unangegriffene Nerven in Funktion treten. Der Versuch hat gezeigt, daß dies für Violett nicht stattfindet, wenn man das Auge mit Rot ermüdet hat. Violett erscheint vielmehr in diesem Falle blau, es umfaßt also Strahlen, die im Auge Rotempfindung hervorrufen. Statt Violett wählt man also besser Violettblau als Grundfarbe. Als dritte Farbe kommt dann Grün hinzu.

Aber auch die Wahl dieser Grundlichter ist nur ein Kompromiß. Sie nähert sich einigermaßen den idealen Anforderungen, ist aber weder theoretisch noch praktisch ganz einwandfrei. Da man aber völlig reine Lichter überhaupt nicht zur Verfügung hat, so wird man solche wählen, die den Farben entsprechen, welche experimentell als die reinsten ermittelt worden sind, also z. B. äußerstes

Rot, Grün etwa 506 μμ, Blau-violett etwa 480 μμ. In der Praxis wendet man Filter an, die das Spektrum in drei Teile zerlegen, also eine breite Zone von Strahlen durchlassen. Die Durchlässigkeit des Rotfilters reicht von 700—590 μμ, die des Grünfilters von 585—490 μμ, die des Violettfilters von 475—410 μμ.

Man kann als Filter sowohl gefärbte Glasplatten als auch Farbstofflösungen benutzen, welche die angegebenen Eigenschaften besitzen. Als Filter für Rot verwendet man manchmal Rose bengale, für Grün Brillantsäuregrün, für Blauviolett Neuviktoriablau. Manchmal kombiniert man ähnliche Farbstoffe miteinander, wenn es dadurch gelingt, Lücken in den Absorptionsbänden der einzelnen Filter auszufüllen.

Als Sensibilisatoren haben sich bei Anwendung von Kollodiumplatten folgende Farbstoffe bewährt: für Violett bis Blaugrün Akridin, für Grün Uranin und einige Eosinfarbstoffe, für Grün bis Gelb Erythrosin, für Gelb bis Orange Rhodamin, für Rot Zyanin. . Viele andere Farbstoffe sind in ähnlicher Weise mit gutem Erfolge verwendbar.

Das farbige Bild wird nun in der von *Maxwell* angegebenen Weise hergestellt. Drei Platten, die je für Rot, Grün, Blauviolett sensibilisiert sind, werden in der Kamera durch die diesen Farben entsprechenden Filter hindurch belichtet. Die Stellen, auf welche das farbige Licht einwirkt, werden im Negativ undurchsichtig, in dem von diesem abgedruckten Positiv durchsichtig. Sendet man nun durch diese Diapositive der Reihe nach rotes, grünes und blauviolettes Licht hindurch, das in seinen Eigenschaften den Grundlichtern möglichst nahekommt, und bringt man diese Bilder auf weißem Grunde genau zur Deckung, so erhält man ein farbiges Bild.

Die Helligkeitswerte der Teilbilder müssen miteinander übereinstimmen, weshalb man die drei Aufnahmen zur gleichen Zeit herstellt, was bei geeigneter Konstruktion der Kamera leicht zu erreichen ist. Das farbige Bild macht man für eine Person sichtbar in dem *Ives*schen Photochromoskop [24], für viele Zuschauer durch Projektion auf einen Schirm nach *Maxwell*, *Ives* und *Miethe.*[25]

Die auf diese Weise hergestellten Projektionsbilder

sind bei genügend heller Beleuchtung von wunderbarer Farbenpracht und erstaunlicher Naturwahrheit. Sie sind aber für die Zwecke des Amateurs zu schwierig herzustellen und zu teuer. Besonders unbequem ist es, daß man immer drei Platten zu einem einzigen Bilde nötig hat. Diesem Übelstande hat *Joly* (1894) in sinnreicher, schon von *Ducos du Hauron* angedeuteter Weise abgeholfen, indem er mit Hilfe eines Dreifarbenrasters die drei Teilbilder auf einer einzigen Platte vereinigte.

Anstatt nämlich drei für verschiedene Lichtarten empfindliche Platten unter den dazugehörigen Lichtfiltern zu belichten, nahm er für alle Farben sensibilisierte Platten und wählte als Lichtfilter Glasplatten, auf denen sich dicht nebeneinander durchsichtige Farblinien befinden, bei welchen die drei Grundfarben Rot, Grün, Blauviolett miteinander abwechseln. Legt man nun denselben Farbraster, unter dem man das Negativ hergestellt hat, auf das diesem entsprechende Positiv und läßt weißes Licht hindurchfallen, so addieren sich die von den Farblinien ausgehenden Lichter so zueinander, daß ein Bild in den natürlichen Farben erscheint. Für das Auge genügen diese Platten, wenn sie sich in deutlicher Sehweite befinden, vollkommen; wenn man sie aber projiziert, so treten die Linien einzeln hervor, und die Lichter verschmelzen nicht völlig miteinander. Je enger man die Raster nimmt, um so weniger tritt dieser Übelstand hervor. Dafür aber werden dann parallaktische Verschiebungen bemerkbar, die falsche Färbungen hervorrufen. Auch ist es sehr schwierig, den Raster genau in derselben Stellung auf das Positiv aufzusetzen, in der er sich auf dem Negativ befand, und die Herstellung geeigneter Raster, die mehr als 20 Linien auf den Millimeter enthalten, ist schwierig und kostspielig.

Die zuletzt genannten Übelstände sind durch die von *Lumière* (1904) in den Handel gebrachten Autochromplatten mit Punktrastern gehoben worden, mit deren Einführung zum ersten Male auch dem Laien Gelegenheit geboten wurde, Photographien in den natürlichen Farben herzustellen.

Statt der Linienraster verwendet diese Firma Stärkeköner, welche, in den drei Grundfarben gefärbt, gleichmäßig zwischen dem Glas und der empfindlichen Schicht verteilt sind. Die Zwischenräume sind mit undurch-

sichtigem Lack ausgefüllt. Nach dem Belichten, das von der Glasseite her geschieht, und dem Entwickeln erhält man ein Negativ, das hinter den Stärkekörnern undurchlässige Silberpünktchen besitzt. Damit nun gerade die belichteten Stellen durchsichtig werden, muß man das Negativ in ein Positiv verwandeln. Es gibt verschiedene Methoden, nach welchen man dabei verfahren kann. Eine derselben besteht darin, daß man die Platte im Lichte mit Kaliumpermanganat oder -bichromat und Schwefelsäure behandelt. Das ausgeschiedene Silber löst sich dabei auf, während das unveränderte Bromsilber sich latent schwärzt. Natürlich muß man sorgfältig den Moment abpassen, in welchem alles Silber verschwunden ist. Das belichtete Bromsilber wird dann durch eine zweite Entwicklung reduziert. Da die Stärkekörnchen sich zwischen der Schicht und der Glasplatte befinden, so werden sie nicht angegriffen.

Vielleicht kann dieses Verfahren, das prächtige Diapositive liefert, einmal kopierfähig werden, wenn ein genügend empfindliches Ausbleichpapier hergestellt sein wird, das man fixieren kann. Allerdings müßten die Abzüge im Reproduktionsapparat hergestellt werden, da ein direkter Kontaktabdruck deshalb nicht möglich ist, weil sich zwischen den Stärkekörnern und dem Kopierpapier die Glasplatte befindet, die unscharfe Kopien verursachen würde.

Literatur zum zweiten Teil.

§ 1.

[1] *Eder:* Geschichte der Photographie. Halle a. S. [1905].
[2] *Vogel:* Photographie. 2. Aufl. Braunschweig [1909].
Schmidt: Kompendium der praktischen Photographie, Leipzig.
[3] *Davy:* Journ. of the Royal. Inst. [1802]. I. 170.
— Gilberts Ann. **13**. 113. [1803].
[4] *Davy:* Schweiggers Journ. **11**. 68. [1814].
[5] *Balard:* Ann. chim. Phys. **32**. 337. [1826].
[6] *Wetzlar:* Schweiggers Journ. **51**. 371. [1827].
[7] *Herschel:* The Edinb. Philos. Journ. [1819]. I. 8 u. 396.
[7] *Liebig:* A. **5**. 290. [1833].
[9] *Fouque:* La vérité sur l'invention de la Photographie. [1867].
[10] *Hagemann*: Crells „Neueste Entdeckungen in der Chemie". **5**. 70. [1782]. **11**. 211. [1783].
[11] *Daguerre:* Histoire et description des procédés du Daguerréotype et du Diorama. Paris [1839]. Zitiert nach Eders „Geschichte der Photographie", S. 171.

[12] *Fizeau:* C. r. [1840] II. No. 6.
[13] Englisches Patent vom 1. Juni 1843.
[14] *Harrison:* History of Photography. [1888]. S. 31.
[15] *Niepce de St. Victor:* C. r. **25**. 586. **26**. 637. [1847].
[16] *Le Gray:* Traité pratique de photographie sur papier et sur verre. Paris [1850].
[17] *Archer:* The Chemist. März [1851].
[18] *Russell:* Brit. Journ. of Phot. **9**. 15. Nov. [1862]
[19] *Harrison:* Brit. Journ. of Phot. **15**. 17. Jan. [1868].
[20] *Maddox:* Brit. Journ. of Phot. **18**. 422. [1871].
[21] *Bennett:* Brit. Journ. of Phot. **25**. 146. [1878.]
[22] *van Monckhoven:* Phot. Korresp. **16**. 149. [1879].
[23] *Liesegang:* Ph. Ch. **75**. 374. [1911].
[24] *Vogel:* B. **6**. 1305. [1873].

§ 2.

[1] *Blanquard-Evrard:* C. r. **30**. 663. [1850].
[2] Engl. Patent. 29. Okt. [1852].
[3] Engl. Patent. 13. Dez. [1855.]
[4] Engl. Patent. 10. April [1858].
[5] Bull. de la Soc. franç. de Phot. [1858]. S. 220.

§ 3.

[1] *Niepce de St. Victor:* Traité pratique de gravure héliographique. Paris 1856.
[2] Phot. News. Sept. [1859].
[3] Phot. Korresp. [1879]. 192.
[4] Engl. Patent. 11. August 1855.
[5] Engl. Patent. 24. Juli 1866.
[6] C. r. **36**. 780. [1852].
[7] Ch. Z. **35**. 82. [1911].

§ 4.

[1] *Donath:* Die Grundlagen der Farbenphotographie. Braunschweig [1906].
[2] *Goethe:* Farbenlehre. II. [1810].
[3] *Herschel:* Philos. Trans. **130**. 28. [1840]. 132. [1842].
[4] *Garbasso:* Nuov. Cim. (4). **8**. 263. [1898].
[5] *Wiener:* W. **55**. 225. [1895].
Lewy: Z. Ang. Ch. **24**. 1956. [1911].
[6] *Liesegang:* Phot. Arch. [1889].
— Phot. Almanach. [1891].
[7] *Neuhauß:* Eders Jahrb. [1903]. 47]
[8] *Worel:* Eders Jahrb. [1903]. 68.
[9] *Becquerel:* A. ch. [3]. 22. [1849]. 25. 42. [1855].
[10] *Heinlein:* Photographicon. S. 384.
[11] *Zenker:* Lehrbuch der Photochromie. Braunschweig [1900].
[12] *Lippmann:* C. r. **112**. 274. [1891].
[13] *Neuhauß:* Die Farbenphotographie nach Lippmanns Verfahren. [1898].
— W. **65**. 164. [1898].

[14] *Le Blon:* Il coloritto, or the harmony of Colouring in painting, reduced to mechanical practice under easy precepts and infallible Rules. London [1722].
Zeitschr. f. Reproduktionstechnik. 1900. S. 130.
[15] *Maxwell:* Brit. Journ. of Phot. [1861]. 270.
[16] *Collen:* Brit. Journ. of Phot. [1865]. 547.
[17] *Ransonnet:* Phot. Korresp. [1869]. 199. 333.
[18] *Ducos du Hauron:* Les couleurs en photographie et en particulier l'héliochromie au charbon. Paris 1870.
[19] *König:* Phot Korresp. [1904]. 521.
— Z. Ang. Ch. 17. 1633. [1904].
[20] *Maxwell:* Royal Soc. Edinb. [1855].
[21] *Maxwell:* Phil. Trans. 150. 57. [1860].
[22] *Ducos du Hauron:* Traité pratique de Photographie des Couleurs. Paris [1878].
[23] *Helmholtz:* Handbuch der physiologischen Optik. 1896. 2. Aufl. S. 364.
[24] *Ives:* Eders Jahrb. [1891]. 174.
[25] *Miethe:* Dreifarbenphotographie nach der Natur. [1904].
[26] *Miethe* und *Bock.* B. 37 8. [1904].

Autorenverzeichnis zur Literaturausgabe des zweiten Teiles.

Dritter Teil.

Neuere Geschichte der Photochemie.

---

§ 1.

Beginn der Aktinometrie.

(Die photochemischen Untersuchungen von *Bunsen* und *Roscoe*.)

An der Ausgestaltung der photographischen Prozesse haben die wissenschaftlich gebildeten Chemiker nur wenig teilgenommen. Der Verlauf des chemischen Vorgangs schien klargelegt zu sein: immer wurde Halogensilber an den belichteten Stellen reduziert und der nicht veränderte Anteil weggelöst. Der Chemiker fand also in der Photographie nur ein beschränktes Feld für seine Tätigkeit, während die Technik noch zahllose Aufgaben zu lösen hatte. Deshalb überließen die Chemiker das gesamte Gebiet der photographischen Prozesse den Technikern zur Bearbeitung, während sie selbst ihre ganze Kraft der Ausgestaltung der chemischen Systematik zuwandten. Gerade die fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts, in denen die Typentheorie geschaffen wurde, waren so reich an blendenden Erfolgen, daß jeder junge Chemiker sich beeilte, auch einen Stein zu dem großen Gebäude herbeizutragen, das sich seiner Vollendung näherte.

Daß unter diesen Umständen an eine wissenschaftliche Durchforschung der photographischen Prozesse nicht gedacht werden konnte, liegt auf der Hand. Dennoch hat ein für die Photographie wichtiges Problem die Chemiker und Physiker immer wieder angezogen, nämlich

die Konstruktion eines Apparates, mit dessen Hilfe man die chemische Wirksamkeit einer Lichtquelle messen kann.

Es liegt auf der Hand, daß solche Vorrichtungen, die man Aktinometer nennt, auf Grund anderer Erscheinungen konstruiert werden müssen als die gewöhnlichen Photometer, die dazu dienen, die physiologische Helligkeit von Beleuchtungskörpern zu messen. Während man nämlich solchen Lichtquellen, die im Auge Lichtreize von derselben Intensität hervorbringen, dieselbe physiologische Helligkeit zuschreibt, nennt man chemisch gleich hell diejenigen, welche eine gewisse Reaktion in derselben Weise beeinflussen. Will man demnach ein Aktinometer konstruieren, so muß man zunächst einen empfindlichen photochemischen Prozeß ausfindig machen, dessen zeitlichen Verlauf man schnell und genau vermittelst physikalischer oder chemischer Methoden verfolgen kann.

Schon gegen Ende des 18. Jahrhunderts hatte sich *de Saussure*[1] gelegentlich seiner pflanzenphysiologischen Forschungen mit diesem Problem befaßt und als Maß für die chemische Lichtintensität die Geschwindigkeit gewählt, mit welcher sich Chlorwasser zersetzt. Er nahm an, daß die in der Zeiteinheit umgesetzte Chlorwassermenge sich der Lichtintensität proportional verändere, und suchte auf Grund dieser Voraussetzung festzustellen, in welchem Zahlenverhältnis die Lichtintensität auf hohen Bergen zu der in der Ebene stehe. Es stellte sich dabei heraus, daß das Licht im Gebirge bedeutend intensiver wirkt als an tiefer gelegenen Orten. Diese Angaben haben nur qualitativen Wert, weil, wie sich später herausstellte, die Gesetze, nach denen sich Chlorwasser umwandelt, nicht so einfach sind, wie man damals vermutete.

Da es höchst unbequem war, mit dem Chlorwasserphotometer im Gebirge Versuche anzustellen, so folgte *Saussure* mit Freuden der Anregung *Senebiers*, statt des Chlorwassers gefärbte Zeuge oder Papiere als Photometersubstanzen anzuwenden. Er exponierte an klaren Tagen zwischen elf und zwei Uhr Mittags gleichartige Stücke dieser Stoffe und stellte fest, wie stark sie einerseits auf dem Giganti und andererseits in Chamonix ausgebleicht wurden. Es zeigten sich beträchtliche Unterschiede, die folgendermaßen in Zahlen ausgedrückt wurden:

	Menge der Veränderung	
	in Chamonix	auf dem Giganti.
Blaßrosenrotes Seidenband . .	2,45	2,73
Hochrosenrotes Seidenband . .	6,43	8,86
Violettes Seidenband	0,61	2,05
Blaues Seidenband	1,16	—
Grünes Seidenband	0,93	—
Grünes Papier	1,43	7,68
Himmelblaues Papier . . .	0,61	0,61
Berberitzenholz	5,46	9,11
Mittel	2,83	5,17.

Welcher Natur die Farbstoffe waren, wurde nicht erwähnt. Jedenfalls bleichten alle aus, mit Ausnahme des grünen Papiers und des Berberitzenholzes, die sich bräunten. Man sollte vermuten, alle würden auf dem Berge in demselben Verhältnis rascher ausbleichen als im Tal. Aus der Tabelle geht aber hervor, daß das nicht der Fall ist. Die Abweichungen von dieser theoretisch gefolgerten Regel erklärt *Saussure* durch verschieden große Empfindlichkeit der einzelnen Farbstoffe gegen Feuchtigkeit. Da diese nun an den beiden Orten, an denen die Versuche angestellt wurden, verschiedene Werte besaß, so konnte der dadurch hervorgerufene Unterschied im Ausbleichen recht beträchtlich werden.

Wie primitiv auch seine Apparatur war, so erreichte *Saussure* damit doch seinen Zweck, in großen Zügen die Tatsache festzustellen, daß die chemische Helligkeit der Sonnenstrahlen, ebenso wie die physiologische, mit der Höhe über der Erdoberfläche zunimmt.

Der erste, der zu photographischen Zwecken ein Aktinometer erdachte, war *Draper.*[2] Er nannte den von ihm konstruierten Apparat Tithonometer.

Als lichtempfindliches Gemisch benutzte er Chlorknallgas, das im Dunkeln unverändert bleibt, im zerstreuten Lichte sich rasch umsetzt, im direkten Sonnenlichte heftig explodiert. Es ist wichtig, daß Wasserstoff und Chlor das Gemisch in genau äquivalenten Mengen zusammensetzen, da die Empfindlichkeit stark vermindert wird, wenn eines derselben im Überschuß vorhanden ist. Am bequemsten stellt man das Chlorknallgas dar, indem

man Salzsäure mit Hilfe des elektrischen Stromes zerlegt. Da aber Chlor in Wasser ziemlich stark, Wasserstoff dagegen fast gar nicht löslich ist, so muß man vor dem definitiven Versuch die Säure mit Chlor sättigen. *Draper* fand die gelbe rohe Salzsäure direkt verwendbar, da sie reichliche Mengen Chlor enthielt.

Als Meßinstrument verwandte er ein U-förmiges Glasrohr, dessen einer Schenkel zugeschmolzen, der andere in ein enges Rohr ausgezogen war, hinter dem eine Skala angebracht wurde. In den kürzeren, zugeschmolzenen Schenkel waren Platindrähte eingeführt, die als Stromzuführung dienten.

Sollte eine Messung ausgeführt werden, so wurde der verschlossene Schenkel ganz und der offene bis zur Verengerung mit chlorhaltiger Salzsäure gefüllt. Dann wurde der verschlossene Schenkel mit einer für Licht undurchlässigen Kappe versehen, und in ihm só lange Chlorknallgas entwickelt, bis der Flüssigkeitsmeniskus in dem offenen Rohr bis zum oberen Ende der Skala emporgestiegen war. Dann brachte man die zu prüfende Lichtquelle in die Nähe, nahm die Kappe ab und sah zu, mit welcher Geschwindigkeit der Meniskus an der Skala entlang sank.

Mit diesem Apparat hat *Draper* mehrere beachtenswerte Gesetzmäßigkeiten gefunden. Zunächst zeigte er, daß die Menge des umgesetzten Gasgemisches sich proportional der Menge auffallender Strahlen ändert. Weiterhin bestätigte er die schon häufig festgestellte Tatsache, daß die chemische Wirkung der den blauen Teil des Spektrums bildenden Strahlen bedeutend größer ist als die der weniger brechbaren. War die Wirkung im roten Teil des Spektrums 0,5, so betrug sie im grünen 10, im indigofarbigen 240.

In den Händen eines geschickten Experimentators war das Tithonometer zweifellos ein wertvolles Instrument zur Messung photochemischer Wirkungen. Es war aber nur für geringe Lichtstärken brauchbar, da es bei starker Belichtung infolge der Explosion des Chlorknallgases leicht zertrümmert werden konnte. Auch erfordert das Experimentieren mit Gasen größere Gewandtheit, als man sie bei einem mit solchen Arbeiten nicht vertrauten Photographen voraussetzen durfte. Es war deshalb erwünscht,

daß eine Methode ausgedacht würde, die ungefährlicher und handlicher wäre als die von *Draper* angegebene.

Ein solcher Vorschlag rührt von *Wittwer* (1855)[3] her, der, wie schon vor ihm *Saussure*, das Chlorwasser als lichtempfindliche Flüssigkeit zur Konstruktion eines Aktinometers verwandte. Als theoretische Grundlage für seine Versuche dienten ihm folgende Betrachtungen:

«Wenn ein Lichtstrahl durch Chlorwasser von einer bestimmten Stärke geht, so wird er auf seinem Wege eine gewisse Anzahl von Chlorteilchen treffen und sie veranlassen, vermittelst Wasserzerlegung Salzsäure zu bilden. Je stärker das Chlorwasser ist, desto mehr Chlorteilchen werden in demselben Raum sich finden, desto mehr werden also von dem Lichtstrahle getroffen, desto mehr Salzsäure wird gebildet.

Bei gleicher Belichtung ist die gebildete Salzsäure der Stärke des Chlorwassers proportional. Diesen Satz nachzuweisen gibt es zwei Wege. Der erste derselben beruht auf folgender Betrachtung. Wenn in dem Chlorwasser von der Stärke a in der Zeit t c Teile Chlor veranlaßt werden, Chlorwasserstoff zu bilden, so ist nach Verfluß von t die Stärke des Chlorwassers gleich a—c. Ein anderes Chlorwasser von der Stärke n•a, demselben Lichte ausgesetzt, wird in der Zeit t n•c Chlor verlieren, seine Stärke wird nun n(a—c) sein, die sich zu a—c verhält wie n : 1. Das ursprüngliche Verhältnis beider Chlorwässer wird mithin durch das Licht nicht gestört, obwohl beide schwächer werden. Stärke des Lichtes und Dauer des Versuches haben hierauf offenbar keinen Einfluß, da nach jedem Zeitteilchen immer dasselbe Verhältnis eintritt.

Um mich von der Richtigkeit dieses Schlusses zu überzeugen, benutzte ich zylindrische Flächen von weißem Glase mit einem Durchmesser von verschiedener Stärke und setzte sie, luftdicht verschlossen, dem Licht aus. Da es hierbei notwendig ist, eine bestimmte Stärke des Chlorwassers als Einheit anzunehmen, so setzte ich jene = 1, wo in 1000 Gewichtsteilen 1 Gewichtsteil Chlor sich befindet, was etwa $^1/_3$ Vol. Gas in 1 Vol. Wasser entspricht. Die jeweilige Stärke untersuchte ich nach der bekannten Methode mit durch Indigo blaugefärbter Lösung von arseniger Säure.»

Auf diese Weise bestimmt *Wittwer* das Konzentrationsverhältnis von Chlorlösungen verschiedenen Gehalts vor und nach der Belichtung und findet, daß sich dasselbe gar nicht geändert hat. In einer Tabelle gibt er die Analysenergebnisse wieder.

Dann fährt er in seiner Betrachtung fort: «Die zweite Art, den oben ausgesprochenen Satz zu beweisen, beruht auf der Abnahme der Chlorwasserstärke mit Zunahme der Zeit. Die Änderung des Chlorwassers ist gleich dem Produkt aus der Quantität der Lichtstrahlen J, der Stärke des Chlorwassers s und der Zeit dt, also:

$$ds = - s \cdot J \cdot dt.$$

Es wird nun

$$\ln s = -\int J \cdot dt + \ln \text{ const.}$$
$$s = \text{const. } e^{-\int J \cdot dt},$$

und wenn J während des Versuchs sich nicht ändert,

$$s = \text{const. } e^{-J \cdot t}.$$

Bedeutet nun S die Stärke des Chlorwassers, wenn $t = o$, so wird

$$\log \frac{S}{s} = J \cdot t \cdot \log e.\text{»}$$

Wittwer wählte für seine Versuche klare, wolkenlose Herbsttage und nahm an, daß die Lichtintensität während der Mittagsstunden konstant bleibt. Die Ergebnisse, die er in einer Reihe von Tabellen niederlegte, entsprechen der Formel ganz genau. Auch scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß die Salzsäure die Reaktionsgeschwindigkeit in keiner Weise beeinflußt.

Von großem Interesse ist die Ableitung der Reaktionsgleichung erster Ordnung für eine Lichtreaktion zu einer Zeit, in welcher eben die ersten Vorarbeiten für das erst zwölf Jahre später klar erfaßte Gesetz der chemischen Massenwirkung ausgeführt wurden. Überhaupt sind die Ausführungen *Wittwers* in theoretischer Hinsicht von großem Werte, während der experimentelle Teil seiner Ausführungen der Kritik nicht standhält, obwohl die gefundenen Zahlen mit den aus der Theorie berechneten auffallend gut übereinstimmen.

Während nämlich die theoretischen Erörterungen nur für das homogene Lichtfeld gültig sind, ist dieser ideale

Fall für das Chlorwasser ganz und gar nicht realisiert. Die von dem Lichte zunächst getroffenen Chlorteilchen absorbieren wirksame Strahlen in beträchtlicher Menge, so daß die dahinterliegenden schon bedeutend weniger Licht empfangen.

Das konstante Verhältnis der Chlorkonzentrationen vor und nach der Belichtung kann man also ebensowenig erwarten wie die strenge Gültigkeit des Massengesetzes.

Eine Nachprüfung der *Wittwer*schen Versuche, die *Bunsen* und *Roscoe*[4] vornahmen, lieferte denn auch ganz andere Resultate. Zunächst zeigten diese Forscher, daß die von *Wittwer* verwandte Titriermethode mit einem mittleren Fehler von 9 % behaftet ist, daß also schon deshalb die geringen Abweichungen der gefundenen Zahlen von den durch die Theorie geforderten unbegreiflich ist. Ferner wiesen sie darauf hin, daß der durch Diffusion erzeugte Chlorverlust nicht berücksichtigt ist, und schließlich zeigten sie, daß die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in dem System ganz und gar nicht ohne Einfluß auf den Fortgang der Reaktion ist, wie *Wittwer* behauptet hatte, daß sie im Gegenteil «eine sehr bedeutende Rückwirkung auf die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff ausübt». Denn reines Chlorwasser, das 1—2 ‰ Chlor enthielt, zersetzte sich bei genügend lange andauernder Belichtung vollständig, während es nach Zusatz von etwa 10 % Salzsäure nahezu unverändert blieb. Die Experimente bestätigten also die Ergebnisse der Deduktion nicht, weil bei dieser außer acht gelassen war, daß in beleuchtetem Chlorwasser kein homogenes Lichtfeld vorhanden ist, und daß die bei der Reaktion gebildete Salzsäure die Umsetzung beeinflußt.

Mit so großer Genauigkeit, wie man es nach *Wittwers* Versuchsergebnissen vermuten sollte, ist also bei dieser Reaktion das Massengesetz nicht erfüllt.

Aus *Bunsens* Versuchen geht aber dennoch deutlich hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit scheinbar von der Konzentration des Chlors in weiten Grenzen abhängt, daß also *Wittwers* Ableitung auf richtiger Voraussetzung zu beruhen scheint. Allerdings wird das Resultat durch die oben erwähnten Störungen stark beeinflußt. Innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen ist die Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Chlorkon-

zentration sogar fast vollständig erfüllt. Auf diese Tatsache wies *Wittwer* [6] in späteren Abhandlungen hin, die gleichsam als Verteidigung der ersten zu gelten haben.

Je tiefer man aber in den Mechanismus der Reaktion eindrang, um so komplizierter stellte sie sich dar und um so deutlicher sah man ein, daß Chlorwasser als Aktinometerflüssigkeit unbrauchbar ist.

Nachdem *Bunsen* und *Roscoe* zu dieser Erkenntnis gekommen waren, wandten sie sich dem oben beschriebenen *Draper*schen Tithonometer zu, das sie durch sinnreiche Abänderungen zu einem in weitem Umfange brauchbaren Aktinometer umschufen.[6]

Die Fehler des *Draper*schen Apparates waren folgende: Man konnte nicht mit Sicherheit feststellen, ob das bei dem Versuch verwandte Chlorknallgas auch tatsächlich die von der Theorie geforderte Zusammensetzung hatte. Um vergleichbare Werte zu erhalten, mußte man weiterhin bei allen Versuchen Chlorknallgas von derselben Zusammensetzung erzeugen. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die Flüssigkeit, aus welcher die Gase entwickelt werden, mit beiden gesättigt ist. «Eine andere Quelle noch viel größerer Irrtümer liegt in den Druckveränderungen, welche die Flüssigkeit und das darüber befindliche Gasgemisch während der Dauer der Beobachtungen erleidet. Das letztere muß den Druckänderungen entsprechend aus der Flüssigkeit entweichen und, da es in der Flüssigkeit anders zusammengesetzt ist als über derselben, notwendigerweise bewirken, daß sich das Verhältnis des Chlors zum Wasserstoff ändert, wodurch jede Übereinstimmung in den Angaben des Instrumentes schon nach Verlauf weniger Minuten aufhört.»

Es war demnach wichtig, zunächst ein Gasgemisch herzustellen, das genau einander äquivalente Mengen Chlor und Wasserstoff enthielt, und das frei von Sauerstoff und Chloroxyden war. Das bei der Elektrolyse von Salzsäure entstandene Chlorknallgas entsprach diesen Ansprüchen in genügendem Maße.

Nachdem diese Tatsache festgestellt war, wurde das Instrument zweckmäßig umgestaltet. Die Belichtung wurde in einer mit Chlorwasser gefüllten Kugel vorgenommen, aus welcher die Salzsäure sehr rasch durch Absorption verschwinden konnte, und die Ablesungen

wurden an einer horizontalen Skala vollzogen, längs welcher sich in einem horizontalen Glasrohr die Sperrflüssigkeit bei der Volumverringerung bewegte. Es traten also keine Druckdifferenzen auf wie bei dem vertikal gestellten *Draper*schen Tithonometer.

Auf das Füllen der Glaskugel mit dem Gasgemisch wurde große Sorgfalt verwendet. Die zur Elektrolyse verwandte Salzsäure enthielt etwa 30 % Chlorwasserstoff; war ihr Gehalt auf 23 % herabgesunken, so wurde sie unbrauchbar, da dann aus ihr neben Chlor auch Sauerstoff entwickelt wurde. Erst wenn etwa zwei Liter des Gases durch das Insolationsgefäß hindurchgeleitet war, konnte man sicher sein, daß alle Luft verdrängt und das Gasgemisch mit der Sperrflüssigkeit im Gleichgewicht war.

Ist das Gas von Luft völlig befreit, so ist es äußerst lichtempfindlich. Es kann sich ereignen, daß es bei zerstreutem Tageslicht explodiert. Gibt man aber nur ein Billiontel seines Volumens Luft hinzu, so nimmt die Empfindlichkeit stark ab.

Der entstehende Chlorwasserstoff wird sehr rasch absorbiert, wenn auch nicht in derselben Geschwindigkeit, in der er entsteht. Das erkennt man daran, daß sich die Wassersäule längs der Skala noch um eine kurze Strecke verschiebt, nachdem man schon den Apparat verdunkelt hat. Die Nachwirkung ist aber nur geringfügig und von kurzer Dauer.

Photochemische Induktion.

Da in dem Insolationsgefäß des Chlorknallgasaktinometers das Konzentrationsverhältnis der Gase zueinander nicht geändert wird und der gebildete Chlorwasserstoff bald verschwindet, so treffen die Lichtstrahlen in der Volumeinheit immer auf dieselbe Anzahl von Molekülen, die sie veranlassen, sich zu vereinigen. In der Zeiteinheit muß also stets dieselbe Menge Salzsäure gebildet werden, die Reaktion demnach der aufgenommenen Lichtmenge und, bei gleichbleibender Belichtungsintensität, der Zeit proportional verlaufen.

Wenn das Licht schon einige Zeit gewirkt hat, ist das auch tatsächlich der Fall. Zu Beginn der Insolation steigt aber die Menge des in der Sekunde umgesetzten

Gemisches zunächst an und erreicht erst nach einiger Zeit einen konstanten Wert. *Bunsen* und *Roscoe* nennen diese Erscheinung «photochemische Induktion» und suchen sie physikalisch zu erklären:

«Die Verwandtschaft oder die Kraft, welche die Teile substantiell verschiedener Körper zu einer chemischen Verbindung zusammenführt, ist etwas dem Wesen und der Größe nach unabänderlich Gegebenes, das wie alle Kräfte und wie die Materie selbst weder zerstört noch erzeugt werden kann. Er ist daher nur ein übelgewählter Sprachgebrauch, wenn man von Verwandtschaftskräften redet, die ein Körper unter Umständen erlangt, und die er unter anderen Umständen wieder verliert.

Unter dieser Ausdrucksweise kann vernünftigerweise nichts anderes verstanden werden, als daß die Teilchen eines Körpers bald dem Zuge ihrer chemischen Kräfte folgen können, bald durch Gegenwirkungen daran gehindert werden. Diese Gegenwirkungen, welche zu beseitigen sind, wenn die chemische Vereinigung erfolgen soll, können wir uns unter dem Bilde eines Widerstandes vorstellen, ähnlich demjenigen, welcher bei der Reibung, oder bei der Fortpflanzung der Elektrizität in Leitern, oder bei der Verteilung des Magnetismus im Stahl, oder bei der Fortpflanzung der Wärme durch Leitung auftritt. Ein ähnlicher Widerstand ist es, den wir überwinden, wenn wir die Bildung eines Niederschlags durch Schütteln befördern, oder wenn wir durch Temperaturerhöhung oder durch katalytische Einflüsse oder durch Insolation eine chemische Reaktion hervorrufen.

Einem solchen Verbindungswiderstande entspricht eine Verbindungsfähigkeit, deren Größe durch diejenige Masse eines Körpers gemessen wird, welche sich unter dem Einflusse der Einheit der Kraft in der Einheit der Zeit chemisch verbindet.

Den Akt, durch welchen der Verbindungswiderstand verringert und mithin der Zustand einer größeren Verbindungsfähigkeit herbeigeführt wird, wollen wir chemische Induktion nennen, und dieselbe bezeichnen als photochemische, thermochemische, elektrochemische, idiochemische, je nachdem Licht, Wärme, Elektrizität oder chemische Einflüsse allein es waren, welche sich bei der Beseitigung dieses Widerstandes tätig zeigten.

Die Wirkungsweise der von dem Einflusse des Verbindungswiderstandes befreiten Verwandtschaft, d. h. das Gesetz, dem diese allen störenden Einflüssen entzogene Kraft gehorcht, ist uns vollkommen unbekannt. Mit der Kenntnis desselben würde die wichtigste Aufgabe der Chemie gelöst sein.»

Das nach *Bunsens* Angaben hergestellte Chlorknallgas weist ausnahmslos photochemische Induktion auf. Die Größe dieser Wirkung geht aus folgender Tabelle hervor. Die erste Vertikalspalte enthält die Dauer der Bestrahlung t in Minuten, die übrigen geben das Salzsäurevolumen v, welches während einer Minute in den einzelnen durch die Zeiten der ersten Kolumne gemessenen Perioden der Bestrahlung gebildet wurde.

t	V_1	V_2	V_3
1	0,0	6,25	4,13
2	1,58	4,71	10,42
3	0,50	6,26	10,42
4	0,00	5,20	13,53
5	0,50	5,21	11,07
6	2,09	10,43	10,83
7	14,58	11,46	15,63
8	29,18	10,42	14,37
9	31,11	13,33	20,24
10	30,36	16,20	25,30
11	35,38	20,24	26,44
12		25,30	45,74
13		32,98	53,00
14		38,0	53,00
15		47,0	55,06
16		47,0	55,00
17		46,0	55,00
18		47,0	

Man erkennt aus dieser Tabelle, daß die Induktionszeit je nach den Versuchsbedingungen wechselt. *Bunsen* suchte nun den Einfluß aller hierbei in Betracht kommender Faktoren zu ergründen.

Zunächst stellte er fest, daß das Maximum der Umsetzungsgeschwindigkeit um so schneller erreicht wird, je geringer die Gasmasse ist, die umgesetzt werden soll, und je intensiver die Lichtquelle wirkt.

Von großem Interesse war weiterhin die Beantwortung der Frage, ob der Zustand erhöhter Verbindungsfähigkeit, in welchen das Chlorknallgas durch Insolation versetzt wird, ein bleibender oder ein nur auf die Dauer der Lichtwirkung beschränkter ist. Um diese Frage zu entscheiden, schlug *Bunsen* folgenden Weg ein: Er füllte den Apparat mit noch nicht insoliertem Gase an und beobachtete von 30 zu 30 Sekunden die Zunahme der Wirkung, bis das Maximum eingetreten war. Das Insolationsgefäß wurde nun eine Minute lang verdunkelt, nach Beseitigung der Verdunkelung die Beobachtung wieder fortgesetzt, bis das Maximum abermals erreicht war, und diese Verdunkelungen nach jedesmal wieder erreichtem Maximum auf immer längere Zeiträume ausgedehnt.

Aus den auf diese Weise erhaltenen Versuchsergebnissen konnte man schließen, daß das unter dem Einflusse des Lichtes veränderte Gasgemisch in der Dunkelheit in den alten Zustand völlig zurückkehrt, daß diese Rückkehr aber langsamer verläuft als die Induktion im Licht.

Da *Bunsen* den großen Einfluß äußerst geringer Gasmengen auf die Lichtempfindlichkeit des Chlorknallgases kannte, so lag es nahe, daß er die Einwirkung solcher Beimengungen genauer prüfte. Es ergab sich, daß durch geringe Beimengungen von Wasserstoff und Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabgedrückt wird. Am stärksten wirkt Sauerstoff, dann folgt Wasserstoff, während der verzögernde Einfluß, den Chlor und Chlorwasserstoff ausüben, nur gering ist. Die hinzugefügten Mengen des fremden Gases betrugen nur wenige Tausendstel des Gesamtvolumens, woraus man entnehmen konnte, daß nicht die durch das Gas hervorgerufene Verdünnung, sondern ein katalytischer Einfluß die Wirkung erzeugt.

Gestützt auf die Beobachtungen, die *Bunsen* und *Roscoe* in Hinsicht der Induktion gemacht hatten, glaubten sie dieselbe am leichtesten mit der Annahme erklären

zu können, «daß das Chlor oder der Wasserstoff oder beide Gase durch Insolation in einen allotropischen Zustand leichterer Verbindungsfähigkeit übergehen, oder mit anderen Worten, daß diese Gase (oder eines derselben) ähnlich dem gewöhnlichen und ozonisierten Sauerstoff bald passiv, bald aktiv sein können. Wenn diese Erklärung die richtige wäre, so müßten sich jene Gase auch dann noch in den Zustand der Induktion versetzen lassen, wenn sie, jedes einzeln, der Bestrahlung ausgesetzt würden.»

Die in dieser Hinsicht angestellten Versuche erwiesen, daß dies durchaus nicht der Fall ist. Nachdem jedes Gas für sich längere Zeit von grellem Sonnenlicht getroffen worden war, zeigte sich das Gemisch von nicht insoliertem Chlorknallgas nicht verschieden. In einem der Gase allein wird also keine Änderung hervorgebracht. Die Induktion wird dadurch immer unbegreiflicher und wunderbarer. Eine befriedigende Erklärung der Erscheinung ist erst in neuester Zeit gelungen, als sich zeigte, daß das von *Bunsen* benutzte Gasgemisch minimale Spuren fremder Gase enthielt, die die Induktion verursachten, während in völlig reinem Chlorknallgas keine Induktion nachzuweisen ist.

Optische und chemische Extinktion der Strahlen.

Nachdem nun in der oben skizzierten Weise die Gesetze der Umwandlung untersucht worden waren, die Chlorknallgas im Lichte durchmacht, ergab sich als zweite Aufgabe die Erforschung der Veränderung, die das Licht bei dieser Reaktion erleidet. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie war Gemeingut der Physiker geworden. Es erschien selbstverständlich, daß für jede Energieart, die verschwindet, eine ihr äquivalente Menge anderer Art auftreten müsse. Auf Grund dieser Erkenntnis war es *Bunsen* und *Roscoe* möglich, zu entscheiden, ob bei dem Akte der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff außer dem optisch absorbierten Lichte noch ein anderer Betrag aufgenommen werde, der chemische Arbeit leiste, oder ob, wie *Draper* angenommen hatte, das optisch absorbierte Licht allein in der Lage sei, den chemischen Vorgang auszulösen. Folgende Betrachtung scheint geeignet, diese Frage zu entscheiden.

«Durchstrahlt das Licht eine photochemisch nicht affizierbare Körperschicht, so wird ein Teil der Strahlen ausgelöscht und dafür eine äquivalente Menge Wärme erzeugt.

Nennt man J_0 die Menge des Lichtes bei dem Eintritt in die Schicht und J die beim Austritt noch übrig gebliebene Menge, und nimmt man an, daß die Extinktion des Lichtstärke proportional erfolgt, so ist

$$a\,J_0 = J,$$

worin a eine Konstante bedeutet, welche angibt, der wievielste Teil der ursprünglichen Lichtmenge nach der Durchstrahlung noch übrig geblieben ist. Hat die auf $a\,J_0$ herabgesunkene Lichtmenge eine zweite Schicht, welcher der Koeffizient a_1 zukommt, durchstrahlt, so wird die Lichtmenge $a \cdot a_1 \cdot J_0$, nach Durchstrahlung der dritten Schicht $a \cdot a_1 \cdot a_2\,J_0$ usw.»

Für jede Lichtstärke muß also

$$J = a_1 \cdot a_2 \cdot b \cdot J_0 \text{ oder}$$

$$\frac{J}{J_0} = a_1 \cdot a_2 \cdot b = \text{konstant sein,}$$

wenn a_1, a_2, b der Reihe nach die Absorptionskoeffizienten der Vorderwand des Gefäßes, der durchstrahlten Gasschicht und der Hinterwand des Gefäßes darstellt.

Für wechselnde Lichtstärken wies *Bunsen* die Konstanz des Quotienten $\frac{J}{J_0}$ nach.

Dadurch, daß er dann Licht von konstanter Intensität durch einen Zylinder hindurchsandte, für dessen Begrenzungsflächen der Extinktionskoeffizient bekannt war, konnte er die Extinktion bestimmen, die das darin enthaltene Gas ausübte. Wenn das Chlorknallgas sich vereinigt, ohne daß dabei Licht umgesetzt wird, dann muß sich seine Extinktion additiv zusammensetzen aus denen der Komponenten. Nach *Bunsens* Versuchen ist aber die tatsächliche Extinktion, die durch das Wasserstoff-Chlorgemisch hervorgerufen wird, viel größer als die auf diese Weise berechnete.

Es wird demnach bei der Reaktion zunächst eine bestimmte Menge des Lichtes durch die reagierenden Stoffe in gewohnter Weise optisch ausgelöscht. Dazu aber

gesellt sich noch ein Betrag von Lichtenergie, der bei der Reaktion selbst in Wärme umgewandelt wird.

Wir stehen also hier nach den Untersuchungen von *Bunsen* und *Roscoe* scheinbar vor der Tatsache, daß eine exothermische Reaktion nur dann von statten geht, wenn außer der optisch absorbierbaren Lichtenergie noch ein anderer Betrag fortwährend dem System zugeführt wird.

Es sei aber hier schon vorgreifend bemerkt, daß spätere Forscher erkannt haben, daß diesen Versuchen ein Fehler anhaftet, der die ganze Beweisführung umstößt (S. 120).

Vergleichung verschiedener Lichtquellen miteinander.

Nachdem *Bunsen* und *Roscoe* so in langer mühevoller Arbeit alle Faktoren geprüft hatten, die ihr Aktinometer beeinflussen konnten, bedienten sie sich dieses Instrumentes, um verschiedene Lichtarten in bezug auf ihre chemische Wirkung miteinander zu vergleichen. Über die große Bedeutung, die solchen Forschungen zukommt, äußerten sie sich folgendermaßen:

«Der unermeßliche Vorrat an lebendiger Kraft, welchen die Natur im Sonnenkörper aufgespeichert hat, fließt unablässig mit den Sonnenstrahlen in den Weltraum ab. Was die Erde auf die Erhaltung der Tier- und Pflanzenwelt und auf die geologischen Umbildungen ihrer Oberfläche an Kraft verwendet, stammt faßt ausschließlich aus dieser Quelle. Die langsamer schwingenden Lichtbestandteile, welche das rote Ende des Sonnenspektrums und seine sichtbaren und unsichtbaren Umgebungen bilden, sind vorzugsweise dazu bestimmt, bei ihrem Verlöschen die thermischen Vorgänge in den beiden flüssigen Hüllen zu unterhalten, welche als Ozean und Atmosphäre die Erdenfeste umlagern. Sie beschaffen vornehmlich das Wärmematerial zu dem großen Destillationsprozeß, dessen durch die atmosphärischen Niederschläge vermittelter Kreislauf die mächtigen Umbildungen der Erdenrinde veranlaßt, an denen wir noch heute die Größe der Arbeitskraft ermessen können, welche die Sonne im Laufe der geologischen Epochen auf diesem Wege der Erde gespendet hat.

Ganz anderer Art — zwar weniger großartig, aber nicht minder bedeutungsvoll — sind die Arbeitsleistungen, welche vorzugsweise von den schneller schwingenden Bestandteilen des Sonnenlichtes ausgehen. Sie haben den wesentlichsten Anteil an den chemischen Vorgängen, welche das Pflanzenleben beherrschen, und sind daher für den Charakter und die geographische Verbreitung der lebenden Schöpfung von der größten Bedeutung.

Wenn demungeachtet die atmosphärischen Erscheinungen, von welchen die Stärke und die Verteilung der chemischen Lichtwirkungen an der Erdoberfläche vorzugsweise abhängen, noch keinen Platz neben den thermischen, magnetischen und elektrischen Phänomen in der Meteorologie gefunden haben, so liegt der Grund davon weniger in dem Umstande, daß man ihre Wichtigkeit verkannt hätte, als gewiß weit mehr in den Schwierigkeiten, welche einer exakteren Forschung auf diesem Gebiete bisher entgegenstanden.»

Will man nun solche Untersuchungen ausführen, so muß man die chemischen Lichtwirkungen in allgemein vergleichbarem Maße ausdrücken können, und dazu bedarf es einer konstanten reproduzierbaren Lichtquelle, mit der man die übrigen Lichtquellen vergleichen kann. *Bunsen* schlug zu diesem Zwecke als Normalflamme eine Kohlenoxydflamme vor, die auf einer kreisrunden, 7 mm im Durchmesser haltenden Öffnung eines Platinbrenners brennt und deren Gaszufluß 5 ccm von 0° und 76 cm Druck in der Sekunde beträgt. Als aktinometrische Einheit nahm er die chemische Wirkung, welche die Normalflamme bei 1 m Entfernung in einer Minute ausübt. Hat man mit Hilfe dieser Flamme sein Aktinometer geeicht, so kann man die Wirkung jeder anderen Lichtquelle messen.

Als erstes Ergebnis dieser Untersuchungen stellte *Bunsen* zahlenmäßig die Tatsache fest, daß die chemische Leuchtkraft einer Lichtquelle von der physiologischen völlig verschieden ist. Eine Leuchtgasflamme, deren chemische Wirkung etwa doppelt so groß war wie die der Normalflamme, wies z. B. eine nahezu zweihundertfache physiologische Helligkeit auf.

Als *Bunsen* die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen in den verschiedenen Breiten der Erdoberfläche

maß, fand er, wie vorauszusehen war, daß sie unter dem Äquator am größten ist und nach den Polen hin abnimmt, während die mit der Wirkung der Sonnenstrahlen verglichene chemische Leuchtkraft des blauen Himmelsgewölbes nach den Polen hin zunimmt. «Auf der Melvilleinsel (74° 47′ n. B.), zu Heidelberg (49° 24′) und zu Kairo (20° 2′) verhält sich die vom Sonnenschein allein gelieferte chemische Kraft nahezu wie 1 : 15,4 : 30,5, während die chemische Kraft, welche an diesen Orten vom Himmelsgewölbe allein ausgeht, ebenfalls bezogen auf die als Einheit genommene, vom Sonnenschein auf der Melvilleinsel hervorgebrachte Wirkung sich verhält wie 8,9 : 16 : 18,1.» Die chemische Leuchtkraft des Himmelsgewölbes ist also nahe dem Pol bedeutend größer als die der direkten Sonne, während sie in unseren Breiten dieser nahezu gleichkommt, in der Nähe des Äquators dagegen beträchlich kleiner ist.

Jedenfalls geht aus *Bunsens* Untersuchungen mit Sicherheit hervor, daß unter dem Äquator nicht nur die Wärmewirkung, sondern auch die chemische Leuchtkraft der Sonne diejenige höherer Breiten bei weitem übersteigt. Man kann wohl vermuten, daß die üppige Entwickelung der Pflanzenwelt in den Tropen von beiden Faktoren abhängig ist.

Wie wir jetzt wissen, beeinflussen nicht die kurzwelligen, sondern die optisch hellsten Sonnenstrahlen die Assimilationstätigkeit der Pflanzen am stärksten. Optische Helligkeitsmessungen hätten also zu Resultaten geführt, die den wirklichen Verhältnissen noch besser entsprochen hätten.

An die Untersuchungen über die chemische Helligkeit der Sonnenstrahlung schließen sich ungezwungen die Versuche an, die Wirkung künstlicher Lichtquellen mit der der Sonne zu vergleichen. Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, die chemische Helligkeit verbrennenden Magnesiumdrahts zu ermitteln. Es zeigte sich dabei, daß die hoch am Himmel stehende Sonne bedeutend wirksamer ist als brennendes Magnesium. Dagegen läßt sich berechnen, «daß der chemische Glanz unseres verbrennenden Magnesiumdrahtes dem chemischen Glanze der vom Meeresniveau aus gesehenen Sonnenscheibe gleichkommt, wenn dieselbe ungefähr 9° 53′ über dem Horizont steht. Eine aus

brennenden Magnesiumdrähten gebildete Scheibe, welche, von einem Punkte im Meeresniveau gesehen, die scheinbare Größe der Sonne zeigt, würde daher auf diesem Punkt dieselbe chemische Wirkung ausüben, wie die bei völlig wolkenlosem Himmel 9° 43′ über dem Horizont stehende Sonne. Hätte eine solche Scheibe z. B. den Durchmesser von 1 m, so würde ihre chemische Wirkung noch in ungefähr 107 m Entfernung der Wirkung des Sonnenscheins gleichkommen, mit welchem die senkrecht auffallenden Strahlen der um den angegebenen Winkel über dem Horizont stehenden Sonne einen Gegenstand chemisch beleuchten.»

Bunsen und *Roscoe* schließen ihre Abhandlungen mit einer Untersuchung über die chemischen Wirkungen der einzelnen Bestandteile des Sonnenlichtes. Während sie dabei qualitativ zu ähnlichen Resultaten gelangten wie ihre Vorgänger, gestattete ihr empfindliches Aktinometer eine viel eingehendere quantitative Behandlung der Frage, als es bis dahin möglich gewesen war. Wie es bei den meisten seiner Forschungen der Fall ist, eröffnet *Bunsen*, nachdem er den experimentellen Teil des Problems sorgfältig erledigt hat, überraschende Ausblicke auf neue Fragen von allgemeinstem Interesse, die mit Hilfe der angegebenen Methode beantwortet werden können.

«Wenn es nämlich gegründet ist, was gegenwärtig kaum mehr bezweifelt werden kann, daß das Erscheinen der Sonnenflecke an bestimmte Perioden gebunden ist, und daß infolgedessen unsere Sonne der Klasse von Fixsternen beizuzählen ist, welche in periodischen Lichtphasen erglänzen, so wird es vielleicht zu unerwarteten Aufschlüssen über die rätselhaften Vorgänge auf der Sonnenoberfläche führen können, wenn man die chemischen Eigenschaften ihrer homogenen Strahlen während der fleckenreichen und fleckenlosen Perioden vergleicht. Ob sich indessen die Größe der atmosphärischen Extinktion wird mit solcher Schärfe ermitteln lassen, daß ein neben den Sonnenflecken möglicherweise noch vorhandener Lichtwechsel erkennbar würde, darüber könnte freilich nur eine Reihe von Versuchen entscheiden, welche die Kräfte einzelner Beobachter übersteigen.

Vergleicht man die Forschungen von *Bunsen* und *Roscoe* mit älteren Arbeiten auf diesem Gebiete, so hat

man den Eindruck einer großen wissenschaftlichen Tat. Ein neuer Wissenszweig war entstanden, zu welchem bis dahin nur kleine Ansätze zu finden waren. So gründlich und umfassend sehen wir den neuen Gegenstand behandelt, daß man die Arbeiten als vollendete Kunstwerke wissenschaftlicher Forschung betrachten muß.

Man möchte fast behaupten, diese Vollendung in Form und Inhalt sei für die Weiterentwickelung der wissenschaftlichen Photochemie verhängnisvoll gewesen. Denn einerseits hielten die großen experimentellen Schwierigkeiten manche Forscher von der Bearbeitung ähnlicher Fragen ab, und andererseits glaubte man, es gelinge trotz eifrigen Strebens nicht, über *Bunsens* Errungenschaften hinauszugelangen.

Die spätere Entwickelung der Chemie hat den Zagenden recht gegeben. *Bunsen* hat mit den ihm zu Gebote stehenden Mitteln tatsächlich das Mögliche erreicht. Erst als Technik und Industrie neue wertvolle Hilfsmittel, besonders an chemischen Strahlen reiche konstante Lichtquellen, dem Photochemiker in die Hände gaben, konnte das Gebiet, das *Bunsen* zu erforschen begonnen hatte, von neuem nach anderen Methoden durchsucht werden. Immer aber wird man *Bunsens* klassische Arbeit zum Ausgangspunkt für weitere Forschungen nehmen müssen. Wenn auch einzelne seiner Schlußfolgerungen der modernen Kritik zum Opfer gefallen sind, so bleibt doch die experimentelle Bewältigung des Gegenstandes mustergültig für alle Zeiten.

§ 2.

Spätere Entwickelung der Aktinometrie.

Das Chlorknallgasaktinometer von *Bunsen* und *Roscoe* hat zwar in den Händen dieser ausgezeichneten Experimentatoren gute Dienste geleistet, aber es ist doch für weniger geübte Chemiker und vollends für Laien unbrauchbar.

Es weist nämlich dieselben Nachteile für den allgemeinen Gebrauch auf wie *Drapers* Tithonometer: es ist zu schwierig zu handhaben und wegen der Explodierbarkeit des Gasgemisches nicht ungefährlich. Die Explosionsgefahr kann nach *Burnetts*[1] Angaben dadurch be-

seitigt werden, daß man an Stelle von Chlorknallgas das nicht viel weniger lichtempfindliche Gemisch von Kohlenoxyd und Chlor verwendet, das nach *Davys* Untersuchungen sich im Lichte zu Phosgen vereinigt. Da dieses begierig vom Wasser aufgenommen und in Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff verwandelt wird, so wird auch bei dieser Anordnung das Reaktionsprodukt sofort entfernt. Bei länger andauernder Einwirkung des Lichtes entsteht aber soviel Kohlendioxyd, daß das lichtempfindliche Gemisch stark verunreinigt wird. Tatsächlich ist auch *Burnetts* Vorschlag nie praktisch in Anwendung gekommen.

Den anderen Nachteil des *Bunsen*schen Aktinometers, die Unhandlichkeit, suchte *Dufour*[2] durch folgende Anordnung zu verringern. Er füllt eine Glaskugel zur Hälfte mit chlorhaltiger Salzsäure, eine zweite mit Schwefelsäure und verbindet den oberen Teil der ersten mit dem unteren der zweiten durch eine Kapillare. Entwickelt man nun aus der Salzsäure elektrolytisch Chlorknallgas, und belichtet man gleichzeitig den Gasraum, so werden die beiden entstehenden Gase sich sofort wieder zu Chlorwasserstoff vereinigen. Durch Abänderung der Stromstärke kann man die Gasentwickelung so regulieren, daß ebensoviel Chlorwasserstoff gebildet wie zersetzt wird, was man daran erkennt, daß sich der Meniskus der Schwefelsäure in der Kapillaren nicht ändert. Die Stärke des zersetzenden Stroms dient dann als Maß für die chemische Helligkeit des auf die Kugel auffallenden Lichtes. Praktisch hat sich auch diese Methode nicht eingebürgert, da mittlerweile andere einfachere Aktinometer erfunden worden waren.

Als nämlich die photographischen Prozesse noch sehr unempfindlich waren, regte sich in der Technik die Nachfrage nach einem handlichen, auch von Laien verwendbaren Aktinometer. Die Bedingungen für einen solchen Apparat sind durch die Umstände, unter welchen man ihn verwendet, gegeben. Wenn er bequem zu handhaben ist, so verzichtet man gern auf die große Genauigkeit, die man von einem zu wissenschaftlichen Untersuchungen dienenden Instrument verlangen muß.

Auch kommt es weniger darauf an, die Strahlungsintensität einer konstanten Lichtquelle zu messen, als

festzustellen, welche Lichtmenge innerhalb eines bestimmten Zeitraums von einer nicht konstanten Lichtquelle ausgestrahlt wird.

Eine Reihe für die Technik brauchbarer Aktinometer benutzen als lichtempfindliche Substanzen Lösungen oxalsaurer Salze von Metallen, die sich auf hoher Oxydationsstufe befinden, z. B. Ferri-, Uranyl-, Merkurioxalat. Unter dem Einflusse des Lichtes werden diese Salze reduziert, so daß unter Entwickelung von Kohlendioxyd das Oxydulsalz entsteht. Ferrioxalat z. B. zerfällt nach der bekannten Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2FeC_2O_4 + 2CO_2.$$

Statt der neutralen Oxalate kann man auch Mischungen von Oxalsäure mit anderen Salzen der entsprechenden Metalle verwenden.

Es gibt nun dreierlei Arten, den Verlauf der Reaktion zu verfolgen. Entweder mißt man das Volumen der freiwerdenden Kohlensäure, oder man bestimmt die Menge der entstehenden Oxydulsalze, oder schließlich stellt man das Gewicht der entweichenden Kohlensäure fest, indem man den Gewichtsverlust untersucht, den das System während der Reaktion erleidet. Alle drei Methoden sind mit größerem oder geringerem Erfolg angewandt worden.

Im Anschluß an seine Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit der Uransalze und ihre Anwendbarkeit im Kopierverfahren, konstruierte *Niepce de St. Victor*[3] ein einfaches Aktinometer, das eine mit Oxalsäure versetzte Lösung von Uranylnitrat als empfindliche Substanz enthielt. Diese Lösung befand sich in einer gut verstopften, mit einem Steigrohr versehenen Flasche. Wurde der Apparat belichtet, so trieb die Kohlensäure, die sich dabei entwickelte, die Flüssigkeit in dem Steigrohr in die Höhe. Brachte man hinter dem Rohr eine empirisch geeichte Skala an, so konnte man mit einiger Genauigkeit die Lichtmenge abschätzen, welche die Flüssigkeit getroffen hatte. Da der Apparat gegen Temperaturänderungen äußerst empfindlich ist, so ist seine Genauigkeit nicht sehr groß. *van Monckhoven*[4] verwandte zu demselben Apparat eine neutrale Lösung von oxalsaurem Uranylammonium, und *Wood*[5] nahm statt der Uransalze Ferrioxalat. In der Folge sind nun zahlreiche Ferri-

oxalat-Aktinometer konstruiert worden, die schließlich eine ganz beträchtliche Genauigkeit erreichten.

Lipowitz[5] änderte den von *Wood* benutzten Apparat in der Weise ab, daß er statt des Steigrohrs eine nach unten umgebogene Röhre verwandte, aus der die Flüssigkeit heraustropfte, die durch die entwickelte Kohlensäure verdrängt wurde. Die Lichtwirkung wurde dann aus der Menge des herausgetropften Wassers bestimmt.

Es liegt auf der Hand, daß den genannten Flüssigkeitsaktinometern ein gemeinsamer Fehler anhaftet, der darin besteht, daß die in das Steigrohr hineingetriebene Flüssigkeit für die Gesamtwirkung verloren geht, ganz abgesehen von den Druckdifferenzen, die durch das veränderte Niveau der Flüssigkeit bedingt werden. Beide Übelstände vermied *Marchand*[7] dadurch, daß er die von dem entwickelten Kohlendioxyd verdrängte Luftmenge in einem Endiometer über sirupartigem Glyzerin auffing. In anderer Weise suchte *Warnerke*[8], ähnlich wie vor ihm *Burnett*, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden, indem er den Apparat so einrichtete, daß das entwickelte Gas in einem horizontalen Rohr längs einer Skala einen Quecksilbertropfen verschob.

Die Aktinometer von *Warnerke* und von *Marchand* sind die vollkommensten von allen, die die Lichtstärke aus dem Volumen der entwickelten Kohlensäure zu bestimmen gestatten. Trotz der augenscheinlichen prinzipiellen Mängel der Bestimmungen genügte die Genauigkeit, die sie zu erreichen gestatten, für die meisten Zwecke der Photographen. Genauer, aber schwerer zu handhaben, sind die von *H. N. Draper* und von *J. C. Draper*[9] erdachten Methoden. Ersterer wog den mit einer Lösung von Ferrioxalat beschickten Apparat vor dem Belichten, insolierte ihn dann, trieb die Kohlensäure mit Hilfe eines indifferenten Gasstromes aus und wog dann zurück. So erhielt er das Gewicht der entwickelten Kohlensäure. Letzterer bestimmte die Menge des Ferrosalzes, das im Lichte aus einer sehr verdünnten Lösung von saurem Ferrioxalat gebildet wird. Er setzte zu diesem Zwecke eine Goldchloridlösung zu dem Gemisch hinzu, sammelte das bei der Reduktion entstehende metallische Gold auf einem Filter und bestimmte aus

dem Gewichte des Goldes dasjenige des Ferrosalzes, das bei der Belichtung entstanden war.

Einem Chemiker bereitet diese Manipulation natürlich keine Schwierigkeiten. Für Laien aber, zu denen man doch die Berufsphotographen rechnen muß, sind solche Ausfällungen schwierig und unbequem; ganz abgesehen von den nicht unbedeutenden Kosten, die Goldlösung als Fällungsmittel verursacht. Aus diesen Gründen hat *Eder*[10] im Anschlusse an eine Untersuchung von *Fowler*[11] die Lösung eines Gemenges von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat in Gegenwart geringer Spuren von Eisensalzen als Aktinometerflüssigkeit verwandt. Aus dieser Lösung scheidet sich unter Entwickelung von Kohlendioxyd Quecksilberchlorür aus, das abfiltriert und gewogen werden kann. «Ein Gemenge von Quecksilberchlorid mit neutralem Ammoniumoxalat wird im Lichte besonders rasch zersetzt, viel rascher als das Gemenge mit Oxalsäure oder Tetroxalat. Es scheidet sich in derselben Zeit die zwanzig- bis sogar hundertfache Menge Quecksilberchlorür aus als eines der beiden letzteren. Im zerstreuten Tageslicht trübt es sich nach wenigen Minuten, im direkten Sonnenlicht nach mehreren Sekunden. Bei wochenlangem Aufbewahren im Finstern verändert es sich nicht merklich, und in der Siedehitze ist es bei der Abwesenheit von Licht beständig.»

Die Apparatur des Aktinometers beschreibt *Eder* folgendermaßen: «Ein Becherglas von etwas mehr als 100 ccm Inhalt wurde mit Papier überklebt und mit Asphaltlack lichtdicht lackiert. Darüber wurde ein übergreifender lackierter Deckel gestülpt, in dessen Mitte eine Öffnung von 9 qcm ausgeschnitten war. Im Sonnenlichte geht man auf 1 bis 2 herab, weil bei einer Beobachtungsperiode nicht mehr als 1 g Niederschlag aus 100 ccm Flüssigkeit ausgeschieden werden soll.

In diesen Apparat werden 100 ccm einer Lösung von Quecksilberchloridammoniumoxalat gegossen und dem Tageslicht während einer gewissen Zeit ausgesetzt, das ausgeschiedene Quecksilberchlorür auf einem doppelten tarierten Filter gesammelt, gewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Die Anfangswirkung des Lichtes tritt bei einer frischen Lösung nicht sofort ein. Das Licht muß auf

das Gemenge einige Zeit hindurch wirken, bevor sich das Quecksilberchlorür auszuscheiden beginnt; es dauert im Sonnenlicht einige Sekunden, im zerstreuten Tageslicht mehrere Minuten, bis die Trübung der Lösung beginnt. Läßt man das lichtempfindliche Gemenge vor dem Versuch so lange am Lichte stehen, bis es sich deutlich trübt, so ist es mit Quecksilberchlorür gesättigt. Sowie man es dann ans Licht bringt, beginnt die Zersetzung in kurzer Zeit, und das Licht braucht nicht mehr die lange Zeit, um die Anfangswirkung zu äußern wie bei einem frischen Gemenge.»

Da gegen Ende der Reaktion weniger Quecksilberchlorür ausgeschieden wird, als der Lichtmenge entspricht, so hat man bei diesem Apparat eine Korrektionstabelle notwendig. Auch die Temperatur muß berücksichtig werden, da bei höherer Temperatur die Zersetzung rascher geht.

Einige der oben aufgezählten Flüssigkeitsaktinometer, besonders die von *Marchand* und von *Eder* angegebenen, eignen sich ausgezeichnet zu lange andauernden Serienmessungen. Für pflanzenphysiologische Untersuchungen ist es natürlich von größtem Werte, einen Überblick über die Helligkeit der Tage während der einzelnen Jahreszeiten zu erhalten. Während eines Zeitraums von vier Jahren hat *Marchand* zu Fécamp in Nordfrankreich mit Hilfe eines Apparates die jeden Tag wirksame Lichtmenge bestimmt und auf diese Weise wertvolle Beiträge zu dem Studium des «photochemischen Klimas» geliefert. Seine Messungen besitzen den Fehler, daß sie die ultravioletten Strahlen nicht berücksichtigten, da die von ihm benutzte Oxalatlösung sich in Glasgefäßen befand, welche diese Strahlen absorbieren.

Benutzt man dagegen die *Eder*sche Aktinometerflüssigkeit, so kann man unbedeckte Schalen verwenden. Selbst wenn die Lösung bei Regen etwas verdünnt, bei Sonnenschein etwas konzentriert wird, so bleibt doch die der auffallenden Lichtmenge entsprechende Menge Quecksilberchlorür praktisch dieselbe, da sie in weiten Grenzen von der Verdünnung unabhängig ist. Diese Methode wurde von *Sebelien*[12] mit gutem Erfolg benutzt.

In der Versuchsanordnung richtete sich *Sebelien* nach den Arbeiten von *Duclaux*[13] und seinen Schülern, die allerdings in der Wahl der lichtempfindlichen Flüssigkeit

wenig glücklich waren. Sie verwandten nämlich verdünnte Lösungen von reiner Oxalsäure, welche bekanntlich bei Luftzutritt zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt demnach von der Schnelligkeit ab, mit welcher der verbrauchte Sauerstoff in der Lösung ersetzt werden kann. Hält man also die Sauerstoffkonzentration nicht dadurch konstant, daß man fortwährend dieses Gas einleitet, so wird man je nach den Versuchsbedingungen andere Resultate finden. Die Nachteile, die aus diesem prinzipiellen Fehler erwachsen, sind so bedeutend, daß sie nicht durch die Annehmlichkeit aufgewogen werden, welche die Gehaltsbestimmung durch Titration vor der Gewichtsanalyse voraus hat, die bei dem *Eder*schen Verfahren notwendig ist.

Aktinometrie mittels lichtempfindlicher Papiere.

Die Flüssigkeitsaktinometer, deren Brauchbarkeit für die Zwecke der Meteorologie und der älteren Photographie unbestritten ist, sind zur Messung der Lichtmengen, die bei modernen photographischen Aufnahmen wirksam sind, zu unempfindlich. Zu vielen Zwecken genügen optische Intensitätsmessungen. Ist man aber auf die Verwendung chemischer Aktinometer angewiesen, so muß man, da die chemische Ausnutzung der Lichtenergie äußerst gering ist, lichtempfindliche Substanzen verwenden, bei denen minimale chemische Änderungen bedeutende Änderungen der physikalischen Eigenschaften bewirken. Dies ist aber bei der Schwärzung der Silbersalze der Fall, und so hat man mit diesen imprägnierte Papiere schon früh als Aktinometersubstanzen verwandt.

Man kann dabei in zweierlei Weise verfahren: Entweder belichtet man das Papier, bis es eine bestimmte Schwärzung erlitten hat, oder man läßt das Licht, bevor es das empfindliche Papier erreicht, durch lichtabsorbierende Schichten hindurchgehen und so lange wirken, bis das Papier eben beginnt sich zu schwärzen. Nachdem schon von *Malaguti*[14] und *Herschel*[15] auf die Verwendung von Chlorsilberpapier zu diesem Zwecke hingewiesen worden war, gab *Heeren*[16] in folgender Weise eine Methode an, die Expositionszeit der jodierten Silberplatten, die man zu Daguerreotypien verwenden wollte, nach der

Schwärzung von Chlorsilberpapier zu regeln: «Weißes Schreibpapier wird mit Chlorsilber imprägniert, und während die jodierte Platte in der Camera obscura die Einwirkung des Lichtes erfährt, im Freien neben dem Objekt der Tageshelle dargeboten. Sobald die graue Farbe in gewissem durch Versuche auszumittelndem Grade hervorgekommen ist, schließt man die Camera obscura. Es handelt sich demnach besonders darum, den Augenblick zu erkennen, wo die Farbe des Chlorsilberpapiers einen festgesetzten Grad erreicht hat. In dieser Absicht legt man ein Stückchen des Papiers von der Größe eines Groschens auf eine mit gewöhnlicher Wasserfarbe grau gemalte Fläche und wartet den Augenblick ab, wo das Grau des Papiers mit dem der Unterlage genau übereinstimmt, was sich mit Leichtigkeit erkennen läßt. . . . Die angemessene Farbe muß sich freilich durch einige Versuche ermitteln lassen.»

Bei diesen Versuchen setzt *Heeren* stillschweigend voraus, daß dieselbe Färbung immer von derselben Lichtmenge, die das Papier trifft, erzeugt wird, wobei es gleichgültig ist, in welcher Zeit diese Lichtmenge ihre Wirkung ausübt. Den Beweis für die Richtigkeit dieser durchaus nicht selbstverständlichen Voraussetzung brachten einige Jahre später *Bunsen* und *Roscoe*[17] gelegentlich der Fortsetzung ihrer photochemischen Studien.

Das erste wichtige Ergebnis dieser Untersuchungen war der Satz, daß die Schwärzung der Papiere nicht proportional der aufgenommenen Lichtmenge zunimmt. Zu Beginn der Belichtung dunkeln die Papiere bedeutend rascher als in späteren Stadien. Während also die zersetzte Menge des Chlorsilbers sich proportional der Lichtmenge vermehrt, die darauf einwirkt, erscheint dem Auge ein Papier nicht in demselben Maße dunkler als ein anderes, wie man es nach der Menge ausgeschiedenen Silbers vermuten sollte.

Zur Messung des Grades der Schwärzung benutzten *Bunsen* und *Roscoe* eine rotierende Scheibe aus weißem Karton, auf welcher schwarze Sektoren befestigt werden konnten. Bedeckt man $^1/_{10}$, $^2/_{10}$, $^3/_{10}$ usw. der Scheibe, die man rotieren läßt, mit schwarzen Sektoren, dann beträgt ihre Schwärzung $^1/_{10}$, $^2/_{10}$, $^3/_{10}$ usw. des überhaupt möglichen Wertes.

Wenn man nun den mittleren Teil der Scheibe mit dem unter der Einwirkung einer bestimmten Lichtmenge geschwärzten Chlorsilberpapier bedeckt, so kann man dessen Schwärzungsgrad mit demjenigen der Scheibe vergleichen. Es ergab sich dabei, daß das Verhältnis der Schwärzungsgrade zweier Papiere, die von Lichtmengen getroffen waren, die sich zueinander verhielten wie 5 : 1, nur 5 : 2,2 betrug. Weiterhin stellte sich heraus, daß man zwar bei geringen Graden der Schwärzung kleine Unterschiede leicht erkennen kann, daß das aber bei sehr dunklen Nuancen nicht mehr möglich ist.

Da kein einfaches Verhältnis besteht zwischen dem Schwärzungsgrad des Papiers und der Lichtstärke, so suchten *Bunsen* und *Roscoe* festzustellen, wie sich die Lichtmengen, die unter wechselnden Bedingungen dieselbe Schwärzung hervorrufen, zueinander verhalten. Sie konstruierten zu diesem Zwecke einen «Pendelapparat», der etwa folgendermaßen funktionierte. Über einen Streifen photographischen Papiers wurde mittels eines Pendels ein für Licht undurchlässiges Glimmerblatt hinüberbewegt. War das Papier dem Lichte ausgesetzt, so wirkte dieses auf einzelne Zonen des Papiers verschieden lange ein. Wurde nun das so entstandene Farbband bei dem chemisch unwirksamen Natriumlicht mit einer Normalskala verglichen, so ergab sich der Satz, daß innerhalb weiter Grenzen dieselbe Färbung durch dieselbe Lichtmenge hervorgerufen wird, daß also wenn dieselbe Wirkung durch verschiedene Lichtquellen hervorgebracht wird, das Produkt aus Intensität der auffallenden Strahlen (J, J_1) und der Zeit ihrer Einwirkung (t, t_1) konstant ist:

$$J_1 \cdot t_1 = J \cdot t \text{ oder}$$
$$J : J_1 = t_1 : t.$$

Sollen demnach zwei Lichtquellen dieselbe Wirkung ausüben, so müssen sich die Zeiten, die sie einwirken, umgekehrt zueinander verhalten wie ihre Intensitätswerte.

Zu seinen ausgedehnten Forschungen über das photochemische Klima benutzte *Roscoe*[18] den immerhin recht komplizierten Pendelapparat, der für meteorologische Untersuchungen nur bei gleichmäßigem Wetter brauchbar ist, nur zur Herstellung einer Normalskala. Mit dieser verglich er die bei direkter Exposition des Chlorsilberpapiers erhaltene Färbung. Die Vergleichung mußte aber

auch in diesem Fall in der Dunkelkammer bei Natriumlicht vorgenommen werden, was die Methode umständlich und für viele praktische Zwecke unbrauchbar gestaltet.

Es zeigte sich aber bald, daß nachdem nun die Gesetze erkannt waren, nach welchen die Schwärzung vor sich geht, man mit viel einfacheren Apparaten genügend genau die chemische Helligkeit von Lichtquellen messen kann. Vorbildlich in dieser Hinsicht ist das Büchsenphotometer[19] der Autotype-Company eingerichtet. Es besteht aus einer Büchse aus Eisenblech, deren mit einem Loch versehener Deckel mit einem solchen Farbton angestrichen ist, wie er auf gesilbertem Albuminpapier in $1^1/_2$ Minuten durch direktes Sonnenlicht hervorgebracht wird. Hinter dem Ausschnitt befindet sich Albuminpapier, das so lange insoliert wird, bis es die Färbung des Deckels erreicht hat. Will man noch länger andauernde Belichtung messen, so zieht man den Papierstreifen durch einen an der Büchse befindlichen zeitlichen Schlitz etwas vor, so daß sich vor der Öffnung wieder ungefärbtes Papier befindet, und belichtet dieses von neuem, bis es denselben Farbenton wie der Deckel besitzt.

Hat man vorher den Apparat mit Hilfe einer bekannten Lichtquelle geeicht, so kann man die Intensität jeder anderen Strahlung auf diese Weise feststellen, wenn man die Zeit mißt, welche verstreicht, bis die Normalfärbung erreicht ist.

Ähnliche Apparate haben *Lamy*[20], *Dreesen* und *Wiesner*[21] angegeben. Besonders *Wiesner* und seine Schüler haben mit Hilfe ihres Photometers Untersuchungen über das photochemische Klima auf der Erde angestellt, die für die Kenntnis des Lichtgenusses der Pflanzen von größter Bedeutung sind.

Statt einer einzigen Farbennuance, kann man radial um die Öffnung deren mehrere anbringen, die verschiedenen Schwärzungsgraden entsprechen.[22]

Allen Büchsenphotometern gemeinsam ist der Fehler, daß die Papiere nicht unbegrenzt haltbar sind, und daß sie im feuchten Zustand etwas andere Farbentöne liefern als in völliger Trockenheit. Da aber die Versuche überhaupt auf große Genauigkeit keinen Anspruch machen, und Fehler bis zu 10% keine Seltenheit sind, so kann man diese kleinen Abweichungen vernachlässigen.

Skalenphotometer.

Wenn man auf lichtempfindliche Papiere Licht einwirken läßt, so geht die Zersetzung sofort ohne Induktionszeit von statten. Das Auge aber nimmt eine Schwärzung erst nach einiger Zeit wahr, weil die Menge des gebildeten Silbers erst gesehen wird, wenn sie einen Schwellenwert erreicht hat. Je schwächer das Licht ist, um so länger dauert es, bis der Schwellenwert überschritten wird. Läßt man nun Licht durch eine absorbierende Schicht hindurchtreten, so wird es geschwächt, so daß die Schwärzung des darunterliegenden Papiers erst dann eintritt, wenn eine bestimmte, in weiten Grenzen konstante Lichtmenge das System getroffen hat. Legt man mehrere absorbierende Schichten, z. B. Seidenpapierblätter, stufenförmig aufeinander, so wird unter jeder Stufe erst dann die Schwärzung bemerkbar sein, wenn eine bestimmte Lichtmenge die Papierstreifen durchdrungen hat. Die Wirkung der Schichten geht aber nicht in arithmetischer, sondern in geometrischer Progression vonstatten, wie man aus folgender Überlegung ersehen kann:

Läßt die erste Schicht noch $\frac{1}{n}$ des Lichtes hindurch, so wird von dieser Menge wieder $\frac{1}{n}$ durch die zweite Schicht hindurchgelassen, von der ursprünglichen Menge also $\left(\frac{1}{n}\right)^2$, während die nte-Schicht noch $\left(\frac{1}{n}\right)^n$ passieren läßt. Die Absorption wird bald so stark, daß überhaupt keine Schwärzung mehr eintritt. Bei Anwendung weniger Schichten kann man auf dieser theoretischen Grundlage brauchbare Photometer konstruieren, wie es *Bing*[23] und besonders *Vogel*[24] gelungen ist. *Vogels* Skalenphotometer hat sich besonders in Deutschland und Österreich rasch eingebürgert. Es ist für die Reproduktionstechnik von unschätzbarem Werte. Zahlreiche Abänderungen haben es für die verschiedensten praktischen Zwecke brauchbar gestaltet.

Röhrenphotometer.

Wenn auch das zu den Skalenphotometern verwandte Papier noch so gleichmäßig zu sein scheint, so

hat doch die Absorption an jeder Stelle einen etwas abweichenden Wert, wodurch die mit Hilfe des Photometers erhaltenen Resultate stark beeinträchtigt werden. In der Technik hilft man sich in der Weise, daß man das im Gebrauch befindliche Instrument empirisch eicht. Dadurch aber wird die Vergleichung mit Werten erschwert, die man mit anderen Apparaten erhalten hat.

Will man daher den Fehler, den die ungleichmäßige Absorptionsfähigkeit des Papiers stets in die Resultate hineinbringt, umgehen, so verwendet man sogenannte Röhrenphotometer, die auch das Licht stufenweise schwächen: Eine Anzahl gleichweiter und gleichlanger Metallröhren werden mit Metalldeckeln verschlossen, die von ein bis vierundzwanzig gleichgroßen Löchern durchbohrt sind. Diese Röhren stellt man auf lichtempfindliches Papier und läßt von oben Licht darauf fallen. Das Papier wird dann von so viel Licht getroffen wie es der Anzahl der Löcher entspricht. Vergleicht man die Schwärzungen mit einer Normalskala, so erhält man Werte, die man mit denen vergleichen kann, die nach anderen Methoden erhalten worden sind. Das erste Röhrenphotometer rührt von *Taylor*[25] her.

Auch dieses Instrument wurde vielfach abgeändert. *Muklow* und *Spurge*[26] erzielten z. B. die Abstufung der Helligkeit statt durch die Anzahl der Öffnungen durch deren Weite. Die Lichtintensitäten, die auf das Papier auftreffen, verhalten sich dann zueinander umgekehrt wie die Quadrate der Halbmesser der runden Löcher.

Schließlich hat man das Skalenphotometer mit dem Röhrenphotometer kombiniert, wie es bei dem *Vidal*schen Instrumente[27] der Fall ist. Natürlich bringt solche Kombination auch die Fehler beider Methoden in das Resultat hinein.

Bei spektrographischen Untersuchungen über aktinisch wirkende Lichtquellen exponiert man gleichartige Papiere gleichlange Zeit dem Spektrum dieser Lichtquellen und bestimmt den Grad der Schwärzung durch Vergleichen mit einer Normalskala. *Eder*[28] hat auf diese Weise die Normallichtquellen miteinander und mit der Sonne verglichen.[29] In sehr interessanter Weise hat *Liesegang*[30] diese Methode vervollkommnet. Er schlug vor, das unter einem Spektrum auf gewöhnliche Weise erhaltene Negativ auf eine

Bichromat-Gelatineplatte zu kopieren. Nach dem Waschen erhält man so ein Relief, das man durch Ätzen mit Ammoniakglyzerin verstärken kann, und das in seinem Querschnitt die Intensitätskurve der einzelnen Lichtarten gibt. Durch geeignete Vorrichtungen läßt sich diese Kurve in jedem gewünschten Maßstabe auf Papier übertragen.

Photoelektrische Aktinometer.

Als ausgezeichnetes Mittel, das Fortschreiten einer chemischen Reaktion quantitativ zu verfolgen, hat sich in zahlreichen Fällen die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erwiesen. Man könnte also auch auf diese Weise photochemische Prozesse studieren und dann auf Grund der so erforschten Änderung der Leitfähigkeit mit der Änderung der chemischen Zusammensetzung des Systems ein Aktinometer konstruieren. Die Hauptbedingung für die Möglichkeit einer solchen Vorrichtung ist die, daß der Unterschied in der Leitfähigkeit der beiden Substanzen, die unter dem Einflusse des Lichtes auseinander entstehen, sehr groß ist. Dann gibt die Geschwindigkeit, mit der sich die Leitfähigkeit, eines in geeigneter Weise hergestellten Systems im Lichte ändert, ein Maß für die Intensität des wirkenden Lichtes.

Ist der chemische Prozeß, der dem Apparat als Grundlage dient, umkehrbar, so stellt sich für jede Lichtstärke ein Gleichgewicht ein, bei welchem ebensoviel Substanz photochemisch zersetzt wie regeneriert wird. Da aber jedem Zersetzungsgrad eine bestimmte Leitfähigkeit zukommt, so ist die bei einer bestimmten Lichtintensität erreichte Maximalleitfähigkeit des Systems ein Maß für jene.

Eine solche lichtempfindliche Substanz liegt im Selen vor, das im Dunkeln fast gar nicht leitet, während es im Lichte große Leitfähigkeit besitzt. Der Grund für dieses Verhalten ist eine umkehrbare Photoisomerisation, die äußerst schnell in beiden Richtungen verläuft (vgl. S. 155).

Da die Leitfähigkeit des Selens sehr klein ist, so nimmt man es in großem Querschnitt, indem man den Zwischenraum zwischen zwei auf ein Schiefertäfelchen aufgewickelten Drahtspiralen mit Selen ausfüllt. Die so

präparierte «Selenzelle» wird in einer lichtdicht schließenden Kassette mit Klappdeckel aufbewahrt.

Die erste Selenzelle zu photometrischen Zwecken hat *Werner Siemens* (1875)[31] konstruiert. Da die Lichtempfindlichkeit der Zellen sehr groß ist, so sind diese zu rohen aktinometrischen Bestimmungen, wie sie in der Reproduktionstechnik notwendig sind, wenig geeignet. Bei der Untersuchung schwacher Lichtquellen aber, ferner bei der Telephonie mit Hilfe des Lichtes, der sogenannten Photophonie, bei der Telephotographie, und bei der Reproduktion von Tönen und Geräuschen[32] haben sie ausgezeichnete Dienste getan, weshalb man auf ihre Ausgestaltung viel Mühe und Sorgfalt verwendet. Infolgedessen sind die modernen Selenzellen ganz bedeutend leistungsfähiger als die älteren Modelle, und man kann wohl sagen, daß das Maximum der überhaupt möglichen Empfindlichkeit noch nicht erreicht worden ist.

Wenn ein in Form eines galvanischen Elementes angeordnetes System seine chemische Zusammensetzung ändert, so ändert sich zugleich mit den schon besprochenen physikalischen Eigenschaften auch seine elektromotorische Kraft.

Man kann also auch aus der Änderung der elektromotorischen Kraft eines Elements, das eine lichtempfindliche Elektrode besitzt, die Intensität einer Lichtquelle berechnen, wenn man den Apparat vorher mit Hilfe bekannter Lichtquellen geeicht hat. Natürlich wird eine solche Vorrichtung nur dann mit Vorteil als Photometer zu gebrauchen sein, wenn die Lichtreaktion völlig umkehrbar ist, wenn also in allen Stücken im Dunkeln der Anfangszustand wieder erreicht wird. Das ist bei dem Selen der Fall, und zwar ist bei einem Selenelement die Reaktion so empfindlich, daß man es zur photometrischen Untersuchung des Sternenlichtes verwenden kann.

Da auch die Erregung der Fluoreszenz anscheinend zu den völlig umkehrbaren rasch verlaufenden Lichtreaktionen gehört, so ließ sich vermuten, daß man mit Hilfe fluoreszierender Stoffe photogalvanische Elemente herstellen könne. Das ist auch tatsächlich *Goldmann* (1908)[33] gelungen. Er brachte in eine in einem Glastroge befindliche fluoreszierende Lösung Platinelektroden, die mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden waren. Als

fluoreszierende Substanz wählte er Eosin. Wurde nun eine Elektrode belichtet, während die andere im Dunkeln blieb, so entstand ein Strom, dessen Stärke mittels des Galvanometers gemessen wurde. Es zeigte sich, daß die Stromstärke sich proportional der die Elektroden treffenden Lichtmenge ändert, daß dieser Apparat demnach als Aktinometer benutzt werden kann. Längeres Belichten ruft allerdings eine hydrolytische Spaltung des Eosins hervor, wodurch die Zusammensetzung der Lösung verändert wird.

Noch verwickelter und daher weniger brauchbar für die Zwecke der Aktinometrie sind die photogalvanischen Erscheinungen, die auftreten, wenn man an einer Elektrode die umkehrbare Zersetzung des Chlorsilbers vor sich gehen läßt, während man die andere im Dunkeln hält. Da Chlorsilber ein schlechter Leiter ist, so stellt man leitende Elektroden dieses Salzes in der Weise her, daß man Silber- oder Platinbleche mit einem dünnen Überzug desselben versieht. Eine solche Vorrichtung ist aber nur für die kurzwelligen Strahlen empfindlich. Will man ihn auch für den roten Teil des Spektrums sensibilisieren, so tut man gut daran, die zu belichtende Platte von vornherein mit Photochlorid zu überziehen, das gegen alle Lichtarten empfindlich ist. *Becquerel*[34] stellte solche Platten her, indem er die chlorierten Silberplatten im Dunkeln erhitzte, bis sie rosenrote Färbung angenommen hatten.

Die elektromotorische Kraft solcher Elemente wurde nacheinander von *Luggin*[35], *Meyer-Wilderman*[36] und *Sichling*[37] gemessen. Wenn man die Belichtung vornimmt, steigt das Potential rasch auf ein Maximum und nimmt dann langsam ab, «ermüdet». Verdunkelt man, so fällt das Potential schnell auf den Nullwert, wird schwach negativ und erreicht dann allmählich den Nullwert wieder. Die «Ermüdung» scheint demnach mit einer Polarisierung der Elektrode gleichbedeutend zu sein.

Statt des Chlorsilbers kann man auch Chloride und sogar Oxyde anderer Metalle verwenden. Oxydierte Kupferplatten z. B. die in Chloridlösung eintauchen, geben nach den Angaben von *Gouy* und *Rigollot*[38] einen Strom, wenn die eine derselben belichtet, die andere dunkel gehalten wird. Blankes Kupferblech ist dagegen völlig unempfindlich gegen Bestrahlung.

Wie aus den Messungen von *Meyer-Wilderman* und von *Sichling* hervorgeht, besitzen diese photogalvanischen Ketten eine bestimmte elektromotorische Kraft, die von der Intensität der Belichtung unabhängig ist. Die Stromstärke muß also mit der Belichtungsintensität variieren. Wenn man nun die Versuchsanordnung so trifft, daß man die Stromstärke des Elementes messen kann, so ist es möglich, die Kette als Aktinometer zu benutzen. Ein solches elektrochemisches Photometer hat im Jahre 1841 *Becquerel* konstruiert. Der Apparat bestand in der Hauptsache aus einem Glastrog, in dem zwei chlorierte Silberplatten in verdünnte Schwefelsäure eintauchten. Die eine dieser Platten konnte belichtet werden, die andere blieb im Dunkeln. Die Kette wurde durch ein Galvanometer kurz geschlossen und mit Hilfe einer bekannten Lichtquelle geeicht. An dem Galvanometer wurde die Stromstärke abgelesen, die sich der Lichtintensität proportional verändert.

Das *Becquerel*sche Aktinometer liefert keine konstanten Werte, und da es schwierig zu handhaben ist, so hat es sich nicht eingebürgert.

Es scheint, als ob die Energiequelle für die photogalvanischen Ströme in der Vermehrung des Lichtinhaltes der belichteten Elektrode zu suchen ist. Jedenfalls ist dies die einfachste Erklärung dieser Erscheinung. Ob in einzelnen Fällen auch in Lösung der Hallwachseffekt eine Rolle spielt, ist denkbar, aber noch nicht für alle photochemischen Elemente einwandfrei erwiesen. In eingehender Weise ist die Theorie der ganzen Erscheinung von *Scholl*[39] behandelt worden.

§ 3.
Entwickelung der Photochemie in den letzten Jahrzehnten.

Mit Ausnahme der Arbeiten von *Bunsen* und *Roscoe* sind die meisten photochemischen Untersuchungen seit der Entdeckung der Daguerreotypie bis zu Beginn der achtziger Jahre in der Absicht ausgeführt worden, die Photographie zu vervollkommnen. Dieses eifrige Zusammenarbeiten von Wissenschaft und Technik hat zweifellos Großes geschaffen, aber naturgemäß erstreckten

sich diese Forschungen nur auf wenige lichtempfindliche Systeme, die sich in der Photographie bewährt hatten, oder von denen man hoffte, daß sie sich bewähren würden. Man sah die Lichtempfindlichkeit durchweg als eine seltene Erscheinung an trotz der vielen Photoreaktionen, die im Laufe des Jahrhunderts bekannt geworden waren.

So kam es, daß man erst durch Zufall darauf aufmerksam wurde, daß zahlreiche chemische Systeme, von denen man es auf Grund der bekannten Reaktionen gar nicht voraussagen konnte, in hohem Grade lichtempfindlich sind. Zu gleicher Zeit haben zwei Forscher diese Tatsache entdeckt. *Klinger*[1] fand, daß Benzil in ätherischer Lösung zu Benzilbenzoin reduziert wird, und *Ciamician*[2] erkannte, daß Chinon durch Alkohol in Hydrochinon übergeführt wird, wobei der Alkohol in Aldehyd übergeht. Während aber *Ciamician* zunächst mit anderen Arbeiten beschäftigt war, verfolgte *Klinger* seine Entdeckung weiter und fand, daß sich zahlreiche Verbindungen mit Hilft des Sonnenlichtes erzeugen lassen, die man auf chemischem Wege «nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden darzustellen vermag.» Erst im Jahre 1901 nahm *Ciamician* seine alten Untersuchungen wieder auf und vermehrte, in systematischer Arbeit von einfachen zu komplizierteren Problemen fortschreitend, die Kenntnis der ungeahnt mannigfaltigen photochemischen Reaktionen in der organischen Chemie.

Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß lichtechte Gemische organischer Stoffe äußerst selten sind. Fast alle verändern sich, indem sich die Komponenten aneinanderlagern oder sich gegenseitig oxydieren und reduzieren, wobei sich häufig die Zwischenprodukte addieren.

Daß aber nicht nur Gemische, sondern auch reine chemische Substanzen verändert werden, erkennt man aus der großen Menge der Isomerisations- und Polymerisationserscheinungen, die in den letzten Jahrzehnten aufgefunden worden sind. Als *Fritzsche*[3] im Jahre 1866 die Umwandlung von Anthracen in Paraphoten, wie er Dianthracen nannte, auffand, war er noch nicht in der Lage, festzustellen, in welcher Weise sich das Molekulargewicht bei dieser Umlagerung ändert. Erst *Orndorf* und *Cameron* (1896)[4], denen *Raoults* Methoden der Molekulargewichts-

bestimmungen geläufig waren, konnten entscheiden, daß es sich dabei um Polymerisation handelt. Später zeigte sich, daß zahlreiche andere Substanzen, besonders solche, deren Formel eine doppelte Bindung aufweist, zu Photopolymerisation neigen. Arbeiten[5] von *Orndorf*, *Bliss* und *Megrew*, *Liebermann*, *Rüber*, *Lemoine*, *Liesegang*, *Ciamician* und *Silber* und vielen anderen Forschern geben darüber Auskunft.

Umlagerungen meist stereochemischer Art wurden in ähnlicher Weise bei Äthylenderivaten nachgewiesen. Besonders verdanken wir diese Kenntnisse den Bemühungen von *Wislicenus* und von *Liebermann*, die auf andere Forscher anregend wirkten. Ursprünglich dachte man, nur die niedriger schmelzende Alloform erleide eine solche Umwandlung, indem sie unter Abgabe von Energie in die höher schmelzende stabile Form übergehe. Die Forschungen von *Stoermer* zeigen aber, daß es sich dabei um eine umkehrbare Reaktion handelt, die je nach der Strahlenart, die sie hervorruft, stärker in der einen oder der anderen Richtung verläuft, so daß sich bei jeder Bestrahlung ein Gleichgewicht einstellt.

Die Zustandsänderungen sind demnach umkehrbar, manchmal verläuft der Prozeß nur schwierig, manchmal geht er momentan vor sich. Die Änderungen, die durch Licht hervorgerufen, im Dunkeln aber wieder wett gemacht werden, nennt man nach *Marckwalds* Vorschlag Phototropie. Nachdem dieser Begriff gebildet war, sammelte man die bis dahin vereinzelt beobachteten Fälle und erkannte in systematischer Forschung, daß Phototropie eine häufig vorkommende Erscheinung ist. *Biltz*, *Stobbe*, *Padoa*, *Senier* und andere Forscher haben sich um die Erforschung dieses Gebietes hochverdient gemacht.

Wie jede zweckmäßige Begriffsbildung, so hat auch diejenige der Phototropie für die systematische Zusammenfassung einander scheinbar wesensfremder Erscheinungen gute Dienste geleistet. Man rechnet zu der Phototropie nicht nur umkehrbare Zustandsänderungen, deren chemische Natur völlig aufgeklärt ist, sondern auch solche Vorgänge, bei denen man aus der Änderung einer physikalischen Eigenschaft wie Farbe, Leitfähigkeit, oder dem Auftreten einer neuen Erscheinung, wie Luminiszenz, auf eine Modifikationsänderung schließen kann.

Aus diesen Andeutungen erkennt man, wie verschiedenartig die Probleme sind, die in der Photochemie gelöst werden müssen. Die Zahl der Forscher auf diesem Gebiete wächst von Jahr zu Jahr, so daß das Schlagwort «Chemische Lichtwirkungen» in den Zeitschriften immer häufiger anzutreffen ist.

Es ist wahrscheinlich, daß die rein chemische Erforschung der Lichtreaktionen auch der Pflanzenphysiologie zugute kommen wird. Erst wenn der Verlauf der rein photochemischen Reaktionen bekannt sein wird, können die Biochemiker Anhaltspunkte für die Methoden erhalten, deren sich die Pflanzen bei der Herstellung und Umwandlung der für sie wichtigen Substanzen bedienen.

Man wird dabei hauptsächlich das Studium photochemischer Reaktionen in wässeriger Lösung im Auge haben müssen, die ziemlich kompliziert verlaufen, da Oxydation und Reduktion, Synthese und Photolyse meistens gleichzeitig auftreten. So ist es schwierig zu entscheiden, welche von den vielen in einem System nebeneinander verlaufenden Reaktionen die Pflanzen bevorzugen, und durch welche Mittel sie das Gleichgewicht zugunsten dieses bevorzugten Vorganges verschieben. Der komplizierte Bau des pflanzlichen Organismus läßt auf diesem Gebiete noch viele Vermutungen zu. Wenn auch in großen Zügen die assimilierenden Gewächse wahrscheinlich nach denselben Methoden arbeiten, so kann man doch vermuten, daß die verschiedenen Arten sich in Einzelheiten stark voneinander unterscheiden. Die Aufgabe des Photochemikers ist demnach gelöst, wenn er die Reaktionsmöglichkeiten in einem bestimmten System klargestellt hat. Dann erst kann der Pflanzenphysiolog an die ungleich kompliziertere Arbeit herantreten, festzustellen, welche Reaktionen in bestimmten pflanzlichen Organen bewerkstelligt werden.

Vor allem muß man untersuchen, welche Strahlen bei den einzelnen Reaktionen wirksam sind, und welcher Sensibilisatoren und Katalysatoren sich die Pflanzen bedienen, um möglichst vollständig das verfügbare Licht auszunutzen. Da die Sensibilisatoren nicht nur rein physikalisch als Lichtfilter wirken, sondern auch während der Reaktion chemisch verändert werden, so muß man ihre Konstitution kennen, bevor man mit ihnen operieren kann.

Die Arbeiten von *Willstätter*[6] und seinen Schülern haben die Kenntnis des wichtigsten pflanzlichen Sensibilisators, des Chlorophylls stark gefördert und für die Untersuchung derartiger leicht zersetzlicher Substanzen bahnbrechend gewirkt. Wenn man die Konstitution, d. i. die Entstehungs- und Umwandlungsmöglichkeiten dieser Stoffe kennt, wird man wohl auch einen Weg finden, die Natur der Kohlensäureassimilation und die Bildung von Zucker und Stärke in den Pflanzen aufzuklären.

Wenn es auch erwiesen ist, daß im ultravioletten Licht in einem Gemisch von Kohlendioxyd und Wasser etwas Formaldehyd entsteht, der sich zu Zucker polymerisiert, so ist damit nicht klargestellt, in welcher Weise diese Reaktion in den Pflanzen vor sich geht, in denen gerade ultraviolette Strahlen fast gar nicht zur Wirkung kommen, während gelbe und rote hauptsächlich zu photochemischen Umsetzungen verbraucht zu werden scheinen. Es wäre z. B. denkbar, daß Kohlendioxyd zuerst sich an eine im Pflanzenkörper schon vorhandene katalytisch wirkende Substanz anlagerte, die dann unter Abspaltung von Sauerstoff zerfiele. *Baur*[7] hat ein solches Schema angegeben, dessen Richtigkeit zwar nicht erwiesen ist, das aber ernstliche Beachtung verdient. *Baur* stellt die Hypothese auf, Ferrooxalat werde durch Kohlendioxyd zu Ferrioxalat oxydiert, das erste Assimilationsprodukt sei also Oxalsäure:

$$2FeC_2O_4 + 2CO_2 = Fe_2(C_2O_4)_3.$$

Da das Eisenion in diesem Falle als Katalysator zu denken ist, so muß es aus der Ferri- in die Ferrostufe zurückverwandelt werden:

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6OH' = 2Fe^{\cdot\cdot} + 4OH' + H_2O + O.$$

Es wird also eine Menge Sauerstoff entwickelt, die der verbrauchten Kohlensäure äquivalent ist. Die Oxalsäure geht dann weiter in Ameisensäure, und diese in Formaldehyd über. Der ganze Prozeß läßt sich durch folgende Gleichungen beschreiben:

$$\begin{array}{ll} 4CO_2 + 2H_2O & = 2C_2O_4H_2 + O_2 \\ 2C_2O_4H_2 & = 2CO_2H_2 + 2CO_2 \\ 2CO_2H_2 & = COH_2 + CO_2 + H_2O \\ \hline CO_2 + H_2O & = COH_2 + O_2. \end{array}$$

An die Stelle des Eisenions könnte auch jede andere Substanz gesetzt werden, welche katalytisch die Abspaltung von Sauerstoff aus der Kohlensäure zu bewerkstelligen vermag:

$$2H_2CO_3 \rightarrow 2H_2CO_2 + O_2.$$

Schon *Liebig* hat darauf hingewiesen, daß die ersten Assimilationsprodukte vielleicht Pflanzensäuren und nicht Zucker seien. Es ist möglich, daß sein Scharfblick recht behält. Vielleicht entsteht aber auch der zur Bildung von Zucker notwendige Formaldehyd sowohl aus den Säuren als auch direkt aus Kohlensäure und Wasser. Zur Stunde reichen die vorhandenen Experimentaluntersuchungen noch nicht zur Entscheidung dieser Frage aus.

Hand in Hand mit dem Aufschwung, den die rein chemische Bearbeitung photochemischer Probleme in den letzten Jahren genommen hat, geht ein lebhaftes Interesse an photochemischen Fragen, die sich mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden beantworten lassen. Mehrere Jahrzehnte hindurch konnte man *Bunsens* Arbeiten wohl als Zusammenfassung des gesamten Wissens auf diesem Gebiete ansehen. In den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts aber mischten sich unter die Abhandlungen über das Massengesetz, die Theorie der Lösungen und der elektrolytischen Dissoziation, die damals die physikalische Chemie beherrschten, zuerst vereinzelt, dann in größerer Zahl photochemische Publikationen.

Zunächst suchte man festzustellen, ob photochemische Prozesse denselben Gesetzen unterworfen sind wie thermische, oder ob sie sich in ihrem Reaktionsverlauf von diesen unterscheiden. Die erste von *Bodenstein* ausgeführte Untersuchung kam zu dem Ergebnis, daß die Reaktionsordnung eines Prozesses ein anderer sein kann, wenn er durch Wärme als wenn er durch Licht eingeleitet wird. Während nämlich Jodwasserstoff im Dunkeln bei 300^0—500^0 im Sinne der bimolekularen Reaktion $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$ zersetzt wird, verläuft die Zerlegung im Lichte monomolekular: $HJ = H + J$. Diese Versuche aber sind nicht unter vergleichbaren Bedingungen ausgeführt worden, weil die thermische Zersetzung im ganzen System bei konstanter Temperatur, die photochemische dagegen im inhomogenen Lichtfelde vor sich ging. Da außerdem,

wie *Bodenstein* später gefunden hat, Jodwasserstoff bei hohen Temperaturen das Glas in unkontrollierbarer Weise angreift, so sind die aus den Experimentalergebnissen gezogenen Schlüsse nicht beweiskräftig. Was mit Sicherheit aus diesen Versuchen folgt, ist die Erkenntnis, daß Jodwasserstoff im Lichte dem Massenwirkungsgesetz gemäß zerlegt wird.

Damit war eine Reaktion aufgefunden worden, die ganz anders verlief, als man es von der Zersetzung der Aktinometerflüssigkeiten her gewöhnt war, denn diese werden, wie wir oben sahen, so zerlegt, daß die umgesetzte Substanzmenge sich der aufgenommenen Lichtmenge proportional ändert. Während also hier ein dem Faradayschen analoges Gesetz maßgebend zu sein scheint, herrscht im anderen Falle das Massenwirkungsgesetz. Es lag nun die Möglichkeit vor, daß es sich um zwei voneinander völlig verschiedene Arten von Lichtreaktionen handelte, aber es war nicht zu erkennen, worin der grundsätzliche Unterschied liegen sollte, denn beide Arten von Prozessen waren exotherm.

Eine Erklärung dieser Erscheinung wurde in folgender Weise geliefert: Nachdem die Forschungen von *Luther* und seinen Schülern reichliches experimentelles Material über photochemische Reaktionen und Gleichgewichte erbracht hatten, wurde der Begriff des homogenen Lichtfeldes[9] klargestellt, auf Grund dessen es *Coehn*[10] und seinen Schülern gelang, zu zeigen, daß im homogenen Lichtfelde photochemische Reaktionen in kinetischer Hinsicht ebenso verlaufen wie thermische, und daß die scheinbar vorhandenen Unterschiede nicht in der Natur der Reaktion liegen, sondern durch die Versuchsanordnung hervorgebracht werden.

Der neue Begriff hat sich sowohl in klassifikatorischer als auch in heuristischer Hinsicht als äußerst fruchtbar erwiesen. Manche bis dahin rätselhaft erscheinende Vorgänge klärten sich ungezwungen auf, und eine Systematik der Lichtreaktionen wurde angebahnt.

Die systematische Bearbeitung der photochemischen Probleme bringt es nun mit sich, daß ältere Beobachtungen mit Hilfe moderner Methoden aufs neue behandelt und ergänzt werden müssen. An vielen Stellen hat so die Kritik eingegriffen und alte eingewurzelte Irrtümer

richtig gestellt. Meistens sind diese in der Weise entstanden, daß richtigen Beobachtungen eine falsche Deutung gegeben worden ist. Bei der Richtigstellung waren oft große Schwierigkeiten zu überwinden, so daß manche dieser kritischen Arbeiten als Musterbeispiele exakter Experimentalforschung gelten können. Deshalb sollen einige derselben ausführlich behandelt werden.

In einigen älteren Schriften findet man Angaben über die orientierende Wirkung des Lichtes auf die Kristallvegetationen. Die erste Bemerkung darüber veröffentlichte *Petit* (1722)[11], wonach Kalisalpeter und Salmiak im Sonnenschein schönere Vegetationen geben sollen als im Schatten. Unter Vegetation verstand man in der damaligen Zeit das Auskristallisieren von Salz aus einer Lösung an der Gefäßwand, das infolge des Hinaufkriechens der Lösung und Verdunstens von Wasser zustande kommt. *Petits* Versuche wurden von *Chaptal*[12] 1788 fortgesetzt, und immer zeigte sich die Vegetation an der dem Lichte zugewandten Seite zuerst. An den hellsten Stellen trat die Vegetation am stärksten auf. Daß außer Licht auch Luftzirkulation zu dem Versuch nötig sei, bewies *Chaptal* durch eine Anzahl von Experimenten. Während er so das Phänomen gut beobachtet und sachgemäß beschrieben hat, war er in der Deutung der Erscheinung weniger glücklich. Entweder wird die Kristallisation, seiner Ansicht nach, hervorgerufen durch eine Art von Verwandtschaft zwischen Luft, Licht und der salzigen Substanz, welche letztere emporhebt und sie der Schwerkraft entgegenwirken läßt, oder durch eine gewisse Art von Lebenskraft, die durch Licht und Luft erweckt wird. Man sieht leicht, daß er nicht erkannt hat, daß der Vorgang eine Verdunstungserscheinung ist, was nach *Dizés*[13] Angaben schon *Petit* vermutet hat. Ob außer der Wärme auch das Licht dabei eine orientierende Rolle spielt, blieb allerdings zweifelhaft.

Diese Frage rückte wieder in den Vordergrund, als *Raikow*[14] die schon früher von *Dorthes*[15] angestellte Beobachtung bestätigte, daß leicht sublimierbare Substanzen wie Jod, Naphtalin, Kampfer usw. im Vacuum nach der hellsten Stelle hinsublimieren, obwohl dieselbe nicht den kältesten Teil des Glases repräsentieren, daß also zweifellos ein Heliotropismus in der Kristallwelt vorhanden ist.

Wenn aber Kristalle bei ihrer Entstehung durch Sublimation heliotropisch sind, so ist es möglich, daß sie dieselbe Eigenschaft auch beim Auskristallisieren aus übersättigten Lösungen besitzen.

Diese Frage haben *Trautz* und *Anschütz*[16] verneinend beantwortet. Um die irreführenden Wirkungen der Temperaturerhöhung auszuschließen, arbeiteten sie in einem Thermostaten. Nitrate, Sulfate, Chloride, Bromate wurden aus übersättigten Lösungen teils im Licht, teils im Dunkeln zur Kristallisation gebracht. Bei keiner dieser Kristallisationen konnte eine beschleunigende oder orientierende Wirkung des Lichtes beobachtet werden.

Der Heliotropismus sublimierter Kristalle hat wahrscheinlich dieselbe Ursache wie die Nebelbildung in einem Dampfstrahl unter dem Einflusse ultravioletten Lichtes. In beiden Fällen wirken die primär entstehenden Gasionen als Kondensations- oder Kristallisationskerne.[17]

Ob die Bildung der Kondensationskerne den Beginn einer photochemischen Umwandlung bezeichnet, oder ob es eine reine Elektronenerscheinung ist, bleibt noch eine strittige Frage. Die meisten Forscher neigen allerdings zu der Ansicht, daß die Erleichterung der Nebelbildung durch Belichtung von dem eigentlichen photochemischen Vorgange, der sich in dem Gasgemisch abspielt, unabhängig ist.

Bei der komplizierten Natur der photochemischen Erscheinungen werden solche Berichtigungen und Umdeutungen experimenteller Daten noch lange Zeit hindurch in der chemischen Literatur zu beobachten sein. Nicht nur auf einzelne Tatsachen, sondern auch besonders auf Theorien wird sich diese Kritik beziehen, und klärend wirken. Bis vor wenigen Jahren waren die «Photochemischen Untersuchungen» von *Bunsen* und *Roscoe*, sowohl in experimenteller als auch in theoretischer Hinsicht das klassische Werk über Photochemie. Was man von der Theorie chemischer Reaktionen wußte, war darin zusammengefaßt. Und doch hat die neuere Forschung gegen zahlreiche Schlüsse, die *Bunsen* aus seinen Versuchen gezogen hat, Einwände erheben müssen.

Zunächst muß man sich darüber klar sein, daß *Bunsens* Arbeiten vor der Entdeckung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung erschienen sind. Von diesem

Gesichtspunkte aus muß man *Bunsens* Schlußfolgerungen über den photochemischen Effekt betrachten. Er stellte den allgemeinen Satz auf, daß der Effekt sich proportional der Lichtstärke J und der Zeit t der Einwirkung ändert, daß also immer dann dieselbe Substanzmenge umgesetzt ist, wenn das Produkt $J \cdot t$ denselben Wert erreicht hat. Die Gleichung für diesen einfachsten Fall einer chemischen Reaktion lautet demnach

$$m = k \cdot J \cdot t,$$

wenn m die zur Zeit t bei der Lichtintensität J umgesetzte Substanzmenge bedeutet. Bei konstanter Lichtstärke ändert sich m also proportional der Zeit, während der das Licht einwirkt.

Diese Betrachtung ist für *Bunsens* Versuchsanordnung richtig, da in dem Chlorknallgasaktinometer die Konzentration der reagierenden Massen nicht geändert wird, denn das Gasgemisch bleibt immer unter demselben Druck, und das Reaktionsprodukt wird aus dem Gemisch sofort, nachdem es entstanden ist, entfernt. Verändert man aber die Versuchsanordnung, und läßt man die wirkenden Massen in dem Maße abnehmen, wie die Reaktion fortschreitet, dann stimmt die Gleichung nicht mehr. Dasselbe gilt für die Bestätigung der Gleichung durch Versuche, die *Bunsen* bei silbernitrathaltigem Chlorsilberpapier anstellte. Auch dabei wird das entstehende Chlor, sofort nachdem es aus dem Chlorsilber abgespalten worden ist, durch das Silbernitrat gebunden. Das Reaktionsprodukt, das die Zerlegung des Chlorsilbers umkehren würde, wird also fortgeschafft, und die Masse des Chlorsilbers bleibt konstant (S. 138). Wird das abgespaltene Halogen nicht momentan entfernt, dann gilt auch die einfache Gleichung nicht mehr.

Gestützt auf seine ausgezeichneten Versuche, deren Anordnung das Problem vereinfachte, hat also *Bunsen* einen Spezialfall des allgemeinen Gesetzes für dieses selbst gehalten.

Im Verlaufe derselben Untersuchungen hat *Bunsen* zwei neue Begriffe «Extinktion» und «Induktion» in die Photochemie eingeführt, die auch auf Grund neuerer Forschungen einer kritischen Besprechung unterzogen werden müssen.

Die Tatsachen, welche *Bunsen* zu dem Begriffe der «Induktion» geführt haben, sind auf S. 81 dargelegt worden. Man kann in *Bunsens* Sinne die photochemische Induktion definieren als einen Vorgang, während dessen ein Hindernis weggeräumt wird, das der eigentlichen Lichtreaktion entgegensteht. Der anfangs langsam verlaufende photochemische Vorgang wird also um so rascher, je mehr die Induktion fortschreitet und erreicht nach ihrer Beendigung ein Maximum. Die Ursache der Induktion hat *Bunsen* nicht aufgefunden. Er neigte zu der Ansicht, daß dieselbe eine Eigentümlichkeit aller Lichtreaktionen sei. Nimmt man sie als solche Eigenschaft photochemischer Systeme, so muß jedes System seine eigene Induktionszeit besitzen. Nach *Bunsens* Untersuchungen wechselt aber die Induktionszeit je nach den Darstellungsweisen des Gasgemischs und dauert um so länger, je länger die durchstrahlte Schicht ist. Letztere Erscheinung läßt darauf schließen, daß die Ursache der Induktion in Verunreinigungen zu suchen ist, welche durch das Licht unschädlich gemacht werden. Erst wenn alle hindernden Substanzen verschwunden sind, kann die eigentliche Reaktion mit voller Geschwindigkeit vonstatten gehen. Wäre diese Erklärung richtig, dann müßte ein Gasgemisch, das völlig induziert ist, nach dem Verdunkeln und abermaligen Belichten von Anfang an mit voller Geschwindigkeit reagieren. Chlorknallgas tut dies aber nicht, es erleidet im Dunkeln deutliche «Deduktion», d. h. die durch das Belichten beseitigten Hindernisse treten von neuem auf. Wenn also Verunreinigungen die Ursache der Induktion bilden, so müssen dieselben immer von neuem in das Reaktionsgemisch hineingelangen können.

Bei der Darstellungsweise des Chlorknallgases durch Elektrolyse von Salzsäure kommt als wahrscheinlichste Verunreinigung Sauerstoff in Betracht. Als aber *Bunsen* und *Roscoe* den Einfluß dieses Gases auf die Induktion prüften, erhielten sie Resultate, die mit dieser Ansicht gar nicht übereinstimmten. Als sie nämlich 0,005 Volumteile Sauerstoff zu dem Gemisch hinzusetzten, wurde das Induktionsmaximum von 100 auf 9,2 und bei Zugabe 0,013 Volumteilen auf 2,7 herabgesetzt. Das Maximum selbst dagegen trat viel rascher ein als ohne Sauerstoffzusatz. Aus diesen Gründen glaubten die beiden Forscher

schließen zu können, daß die Anwesenheit von Sauerstoff nicht als Ursache der Induktion angenommen werden könne. Sie sahen deshalb von einer Erklärung der Induktion ab und gaben eine katalytische Verzögerung als Ursache derselben an. Da aber dem damaligen Stande der Wissenschaft gemäß kein Katalysator bekannt war, der diese Wirkung bei dem Chlorknallgas hervorbringen konnte, so versuchte *Pringsheim*[18] eine andere Erklärung der Induktion. Er stellte sich vor, zunächst werde die Lichtenergie zur Bildung leichtzersetzlicher Zwischenprodukte verbraucht, deren Menge sich so lange vermehre, bis in der Zeiteinheit ebensoviele Moleküle derselben gebildet wie zersetzt würden; dann sei das Induktionsmaximum erreicht.

Wenn auch *Pringsheims* Anschauung recht annehmbar erscheint, so hat sie doch den großen Nachteil, daß sie völlig hypothetisch ist. Man hat nämlich keine Vorstellung davon, welches die von ihr geforderten Zwischenprodukte sein können. Auch ist nicht einzusehen, weshalb bei gewöhnlichen thermischen Reaktionen zwischen zwei einfachen Stoffen nicht auch ständig eine Induktion auftritt. Wenn nämlich bei diesen eine Verzögerung zu bemerken ist, so rührt sie stets von materiellen Beimengungen her. Auf Grund solcher Erwägungen stellte *van 't Hoff* von neuem die Vermutung auf, daß bei einfachen chemischen Reaktionen niemals eine Induktionsperiode zu erwarten sei, und daß wenn sich eine solche zeige, ein verzögernd wirkender stofflicher Katalysator langsam unwirksam werde.

Man war nun wieder vor die Frage gestellt, die wirksame Verunreinigung, die sich in *Bunsens* Chlorknallgas befinden mußte, nachzuweisen. Sorgsame Untersuchungen elektrolytisch hergestellten Chlorknallgases, die *Mellor*[19] ausführte, ergaben, daß dieses Gemisch stets geringe Spuren von Sauerstoff (etwa 0,009 %) enthält. Als nun *Luther* und *Goldberg*[20] fanden, daß Sauerstoff auf Photochlorierungen im allgemeinen stark hemmend wirkt, so glaubten sie auch für die Chlorierung von Wasserstoff dasselbe annehmen zu können. Dieselben Tatsachen, welche *Bunsen* und *Roscoe* von dieser Annahme abgebracht hatten, dienten ihnen als Beweis für deren Richtigkeit: Das elektrolytische Chlorknallgas enthält nur äußerst ge-

ringe Spuren von Sauerstoff. Die lange Dauer der Induktionsperiode zeigt aber, daß schon recht kräftige Belichtung dazu gehört, diese Spuren unschädlich zu machen. Gibt man nun vollends meßbare Mengen dieses Gases in das Gemisch hinein, so würde eine sehr lange Zeit dazu gehören, dieselben umzuwandeln. Wir haben hier also den Fall, daß für die kurze Beobachtungszeit die Menge des Sauerstoffs praktisch konstant bleibt. So erklärt es sich, daß nach Zugabe von Sauerstoff die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff vom Beginn der Belichtung an mit geringer aber konstanter Geschwindigkeit verläuft. Diese Geschwindigkeit ist aber nur scheinbar während der kurzen Beobachtungszeit konstant. Tatsächlich ist das Induktionsmaximum nicht erreicht; man kann vermuten, daß bei sehr lange andauernder Belichtung die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmen und einem wirklichen Maximum zustreben würde. Die Deduktion erklärt sich dann leicht durch die Annahme, daß aus dem Wasser als Ersatz für den verbrauchten Sauerstoff im Dunkeln Spuren frischen Sauerstoffs nachdiffundieren. In welche Substanz der Sauerstoff während der Induktionszeit verwandelt wird, ist fraglich. Wahrscheinlich geht er in Wasser oder in ein hypothetisches Chloroxyd ClO über, denn nach *Mellors* Untersuchungen wirken unterchlorige Säure und Chloroxyd Cl_2O ähnlich wie Sauerstoff selbst.

Wenn der Sauerstoff durch Vereinigung mit Wasserstoff oder Chlor unschädlich gemacht werden könnte, so müßte ein Gemisch von Wasserstoff mit bestrahltem Chlor oder von Chlor mit bestrahltem Wasserstoff von Anfang an die volle Aktivität besitzen. Nach *Drapers*[21] Messungen verbindet sich Wasserstoff tatsächlich mit bestrahltem Chlor ohne Induktionsperiode, während *Bunsen* und *Roscoe* solche Wirkungen nicht fanden. Daher nahmen sie an, daß nur das Gemisch, nicht die einzelnen Komponenten, aktiviert werden könne. Den Widerspruch klärte *Bevan*[22] auf, indem er nachwies, daß *Bunsen* und *Roscoe* die aktivierten Gase dadurch wieder inaktiv machten, daß sie dieselben durch Wasser streichen ließen.

Die Möglichkeit, daß Spuren von Sauerstoff als Grund für die Induktion angesehen werden können, läßt sich demnach nicht von der Hand weisen. Die Arbeiten von *Burgess* und *Chapman*[23] haben aber bewiesen, daß damit

das Problem nicht erledigt ist, denn auch in völlig sauerstofffreiem Chlorknallgas hat man Induktion und Deduktion beobachtet. Die letztere bleibt in völlig reinen Quarzgefäßen aus, während sie in Glasapparaten immer stattfindet. Die Verunreinigung stammt demnach aus dem absorbierten Wasser, ist also ein in Wasser lösliches Gas. Man kann sie durch Kochen und durch Auspumpen entfernen. Läßt man die Flüssigkeiten kurze Zeit an der Luft stehen, so nehmen sie den wirksamen Bestandteil wieder auf. Diese Erscheinungen führten zu der Vermutung, daß Ammoniak, das in der Laboratoriumsluft stets in Spuren vorhanden ist, als Grund für die Induktion anzusehen ist. Tatsächlich werden aktive Gemische durch Zusatz von Ammoniak inaktiv.

Die Stärke der Inaktivierung ist um so größer, je mehr Ammoniak zugesetzt wurde. Aber nicht nur Ammoniak selbst sondern auch Substanzen, welche bei der Photolyse Ammoniak bilden, wie Aminosäuren, Eiweiß usw. rufen eine Induktionsperiode hervor.

Als zweifellos ist also nachgewiesen, daß Ammoniak auch in größeren Mengen durch Chlor so zersetzt wird, daß seine hemmende Wirkung auf die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff verschwindet. Von Sauerstoff wurde dasselbe vermutet aber nicht experimentell bewiesen. Deshalb geht man wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß die Ursache der Induktionserscheinungen in einer Verunreinigung durch Ammoniak zu suchen ist, während Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit um einen von seiner Konzentration abhängigen Wert vermindert. Ob auch die verzögernde Wirkung des Sauerstoffs nach lange andauernder Belichtung verringert wird, müßte noch durch neue Versuche bewiesen werden. Ähnlich wie Sauerstoff hemmen auch Stickoxyd NO, Stickstoffdioxyd NO_2, Chlorstickstoff NCl_3 die Lichtreaktion. Diese drei Substanzen haben mit dem Sauerstoff die Fähigkeit gemein, Chlorwasserstoff zu oxydieren. Weil sie aber bei diesen Reaktionen verbraucht werden, so ist damit ihre fortdauernd hemmende Wirkung nicht erklärt. Man wird sich also zunächst mit der Beschreibung dieses katalytischen Einflusses begnügen müssen, da man eine chemische Erklärung desselben noch nicht zu geben vermag. Ebensowenig ist bisher eine Erklärung dafür ge-

funden worden, daß Spuren von Ozon und Chlordioxyd die Entstehung von Chlorwasserstoff fast vollständig verhindern.

Im Gegensatz zu den hemmenden Katalysatoren wirken die positiven, von denen das Wasser als besonders kräftig erkannt worden ist.[24] Völlig trockenes Chlorknallgas explodiert weder in der Hitze noch im Licht.

Das wichtige Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Erkenntnis, daß auch bei photochemischen Reaktionen Katalysatoren eine große Rolle spielen, und daß die photochemische Induktion nichts weiter ist als eine Vernichtung eines Katalysators während der Hauptreaktion. Ein prinzipieller Unterschied zwischen photochemischen und thermischen Vorgängen läßt sich also aus den Induktionserscheinungen nicht herleiten.

Die Klärung des Induktionsbegriffes verdanken wir vertieftem physikalisch-chemischem Wissen und darauf gestützter verfeinerter Experimentierkunst. Jede neue Erkenntnis auf einem Gebiet wirkt aber läuternd auf andere, verwandte Wissenszweige ein. So haben auch Betrachtungen energetischer Natur und die bei den Versuchen über die Induktion gewonnenen Kenntnisse den Anlaß gegeben, daß man den von *Bunsen* und *Roscoe* geformten Begriff der chemischen Extinktion einer erneuten Kritik unterzog.

Unter photochemischer Extinktion versteht man bekanntlich den Verbrauch einer bestimmten Menge von Lichtenergie, der beim Durchgang des Lichtes durch ein lichtempfindliches System infolge der chemischen Reaktion stattfindet. Diese Art der Extinktion ist also begrifflich von der rein optischen Absorption, die von der Lichtempfindlichkeit des Systems unabhängig ist, streng zu trennen. Es fragt sich nun, ob tatsächlich außer der von den Reaktionskomponenten optisch absorbierten Lichtmenge bei der Umsetzung noch Licht extingiert wird, unter dessen Einfluß die Reaktion stattfindet, oder ob der im ganzen extingierte Betrag gleich dem optisch absorbierten ist. Das Problem bleibt für endo- und exothermische Vorgänge dasselbe.

Wie wir früher sahen, haben *Bunsen* und *Roscoe* neben der optischen Absorption eine chemische Extinktion bei der Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff fest-

gestellt. Da ihnen aber kein induktionsfreies Chlorknallgas zur Verfügung stand, so waren diese Resultate auf indirektem unsicherem Wege erschlossen worden. Als daher *Burgess* und *Chapman* diese Versuche mit reinem Chlorknallgas wiederholten, fanden sie, daß keine photochemische Extinktion während der Reaktion zu beobachten ist. Auch für andere exothermische Prozesse ist dasselbe Ergebnis festgestellt worden. Ob es auch für endothermische Reaktionen zutrifft, wurde bisher noch nicht geprüft.

Man sieht aus dieser kurzen Darlegung, wie verschiedenartig die Probleme sind, die in der Photochemie teils ergründet sind, teils noch ihrer Lösung harren, und daß die Beschäftigung mit diesem Wissenszweig noch viele interessante Entdeckungen zu liefern verspricht.

Literatur zum dritten Teil.

[§ 1].

[1] *de Saussure:* Mémoires de l'Académie de Turin. [1790]. IV. 441. — Crells Ann. [1796]. I. 356.
[2] *Draper:* Phil. Mag. **23**. 401. [1843].
[3] *Wittwer:* Pogg. Ann. **94**. 597. [1855].
[4] *Bunsen* und *Roscoe:* Pogg. Ann. **96**. 373. [1855].
[5] *Wittwer:* Pogg. Ann. **97**. 304. [1856].
— A. Suppl. **4**. 63. [1865].
[6] *Bunsen* und *Roscoe:* Pogg. Ann. **100**. 43. 481. [1857]. **101**. 235. [1857]. **108**. 193. [1859].
— Ostwalds Klassiker Nr. 34 u. 38.

[§ 2.]

[1] *Burnett:* Phil. Mag. (4). **20**. Nov. [1860].
[2] *Dufour:* Ann. Phys. Beibl. **5**. 522. [1881].
[3] *Niepce de St. Victor:* Cosmos. **2**. 341. [1859].
[4] *van Monckhoven:* Phot. Korresp. [1879]. 176.
[5] *Wood:* Journ. Phot. Soc. London. **6**. 135. [1860].
[6] *Lipowitz:* Kreutzer Zeitschr. f. Phot. **1**. 188. [1860].
[7] *Marchand:* Etude sur la force chimique continue dans la lumière du soleil. Paris 1875.
[8] *Warnerke:* Bull. Assoc. Belge. Phot. **6**. 403.
[9] *Draper:* Phil. Mag. **51**. 161. [1857].
[10] *Eder:* Wien. Akad. Ber. (2). **80**. 636.]1879]
[11] *Fowler:* J. [1859]. 32.
[12] *Sebelien:* Ch. Z. **28**. 1259. [1904].
[13] *Duclaux:* Ann. de l'Institut Pasteur. **10**. 136. [1896].
[14] *Malaguti:* A. ch. **72**. 5. [1839].
[15] *Herschel:* Phil. Trans. [1840]. 46.

[16] *Heeren:* D. **93**. 47. [1844].
— Pogg. Ann. **64**. 309. [1844].
[17] *Bunsen* und *Roscoe:* Pogg. Ann. **117**. 529. [1862].
[18] *Roscoe:* Pogg. Ann. **124**. 353. [1864].
[19] Phot. Arch. [1870]. 189.
[20] *Lamy:* Instruction pour l'emploi du papier au charbon. 2. Aufl. 1881. S. 12.
[21] *Wiesner:* Deutsche Phot. Zeitg. [1879]. 146.
[22] *Woodbury:* Year-Book of Phot. [1878]. 34.
Swan: Phot. Arch. [1866]. 277.
Honikel: Phot. Arch. [1876]. 73.
Lloyd: Brit. Journ. of Phot. [1881]. 556.
Geldmacher: Phot. Arch. [1876]. 211.
[23] *Bing:* Abridgements of Specification relating to Photography. 1860—1866. S. 149. 1867—1876. S. 18.
[24] *Vogel:* Phot. Arch. [1868]. 59.
[25] *Taylor:* Phot. News. [1869]. 19.
[26] *Muklow* und *Spurge:* Phot. Journ. [1881]. 44.
[27] *Vidal:* Bull. soc. franc. [1872]. 232.
[28] *Eder:* Wien. Akad. Ber. (2). **91**. 1097. [1885].
[29] *Rigollot:* Journ. de phys. (3). **6**. 520. [1897].
[30] *Liesegang:* Phot. Arch. **35**. 49. [1894].
[31] *Siemens:* Pogg. Ann. **156**. 334. [1875.] **159**. 117. [1876].
Siemens: Berl. Akad. Ber. [1876]. 97. [1877]. 317.
[32] *Korn-Glatzel:* Handbuch der Phototelegraphie und Teleautographie. Leipzig [1911].
Weiß: Mediz. Klinik. [1910]. Nr. 38.
Weiß und *Joachim:* Deutsches Arch. f. klin. Med. **98**. 515. [1910].
[33] *Goldmann:* W. (4). **27**. 449. [1908].
[34] *Becquerel:* La lumière, ses causes et ses effets, Bd. II. 178.
[35] *Luggin:* Ph. Ch. **23**. 517. [1897].
[36] *Meyer-Wilderman:* Ph. ch. **52**. 208. [1905]. **59**. 533. 703. [1907]. **60**. 70. 1907].
[37] *Sichling:* Ph. Ch. **77**. 1. [1911].
[38] *Gouy* und *Rigollot:* Journ. de Phys. **6**. 520. [1897].
[39] *Scholl:* Ann. de Phys. **16**. 193. [1905].

[§ 3.]

[1] *Klinger:* B. **19**. 1864. [1886].
[2] *Ciamician* und *Silber:* B. **19**. 2899. [1886].
[3] *Fritzsche:* J. pr. **101**. 337. [1866]. **106**. 274. [1869].
[4] *Orndorff* und *Cameron:* Am. **18**. 453. [1896].
[5] Vgl. Literatur zu Teil IV. § 4.
[6] *Willstätter:* Zahlreiche Abhandlungen in Liebigs Annalen, beginnend A. **350**. 1. [1906.]
[7] *Baur:* Ph. Ch. 63. 683. [1908.]
[8] *Bodenstein:* Ph. Ch. **22**. 32. [1897].
[9] Z. El. Ch.
[10] *Coehn:* Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik. **7**. 577. [1911].
[11] *Petit:* Histoire de l'Académie Royale des Sciences. Paris [1722]. 129.
[12] *Chaptal:* Journ. de Phys. **33**. 297. [1788].

[13] *Dizé:* Journ. de Phys. **34.** 105. [1789].
[14] *Raikow:* Ch. Z. **26.** 1030. [1902]. C. [1902]. II. 1392.
[15] *Dorthes:* A. ch. [1790]. II. 92.
[16] *Trautz* und *Anschütz:* Ph. ch. **55.** **442.** [1906].
[17] *Lenard:* W. **1.** 486. [1900].
[18] *Pringsheim:* W. **32.** 384. [1887].
[19] *Mellor:* Ph. Ch. **37.** **632.** [1901].
— Soc. 79. 216. [1901].
— Soc. 81. 1288. [1902].
[20] *Luther* und *Goldberg:* Ph. Ch. 56. 43. [1906].
[21] *Draper:* Phil. Mag. **25.** **9.** [1844]. **26.** 473. [1845].
[22] *Bevan:* Proc. Roy. Soc. **72.** 5. [1903].
[23] *Burgess* und *Chapman:* Soc. **89.** II. 1399. [1906].
[24] *Mellor* und *Anderson:* Ph. Ch. **42.** **243.** [1902].
— Soc. 81. **414.** [1902].

Autorenverzeichnis zur Literaturausgabe des dritten Teiles.

Vierter Teil.

Zusammenfassung der photochemischen Reaktionen.

---

§ 1.

Einteilung und allgemeine Bemerkungen.

Man kann die photochemischen Prozesse in vier Gruppen einteilen:

I. Photosynthese;
II. Photolyse;
III. Photoisomerisation und -polymerisation;
IV. Photooxydation und -reduktion.

Obwohl Reaktionen, die zu der vierten Gruppe gehören, häufig als Vereinigung von Photosynthese und Photolyse aufgefaßt werden können, so ist es doch zweckmäßig, sie zu einer Gruppe zusammenzufassen. Häufig verlaufen mehrere photochemische Prozesse nebeneinander gleichzeitig mit Dunkelreaktionen, so daß eine große Mannigfaltigkeit chemischer Individuen gebildet wird, die zu entwirren nur einem geübten Experimentator möglich ist.

Wenn man auch in die oben aufgezählten vier Gruppen alle bisher bekannten Reaktionen einordnen kann, so gibt es doch zwei Klassen von Vorgängen, die man zweckmäßig gesondert behandelt, die eine wegen ihres großen wissenschaftlichen Wertes, die andere wegen ihrer praktischen Bedeutung. Es sind dies:

V. Photochemische Reaktionen in der Biologie der Pflanzen;
VI. Veränderungen der Farbstoffe im Licht.

Schließlich empfiehlt es sich, die Wirkungen der dunklen elektrischen Entladung und der «neuen Strahlen» zu einer selbständigen Gruppe zusammenzufassen. Was das System dadurch an Straffheit verliert, gewinnt die Darstellung an Übersichtlichkeit.

Die experimentellen Schwierigkeiten, die man bei diesen Untersuchungen überwinden muß, sind rein chemischer Art, denn die Apparatur, deren man sich dabei bedient, ist sehr einfach. Will man im Sonnenlichte arbeiten, so schließt man das Reaktionsgemisch in Glasgefäße ein und stellt es an einen sonnigen Ort. Es empfiehlt sich, die der Sonne dargebotene Fläche im Vergleich mit der Tiefe des Gefäßes sehr groß zu nehmen, also flachgedrückte Flaschen mit zwei planparallelen, nahe beieinanderstehenden Wänden zu wählen. Weniger praktisch sind Rundkolben. Wenn sich während der Reaktion Kristalle ausscheiden, so setzen sie sich meistens fest an den dem Lichte zugewandten Wänden ab. Man muß versuchen, sie durch Schütteln und Kratzen zu entfernen, weil sie die Sonnenstrahlen absorbieren und dadurch die Reaktion unnötig verlangsamen. Will man das Schütteln wirksamer gestalten, so schließt man von vornherein Glasperlen in den Kolben ein.

Da der Sauerstoff im Lichte sehr kräftig oxydiert, so muß man ihn durch indifferente Gase verdrängen und die Kolben verschließen. Paraffinierte Stopfen tun dabei gute Dienste. Sicherer ist natürlich das Zuschmelzen. Dabei muß man aber sorgsam erwägen, daß sich während der Reaktion oft Gase entwickeln, die einen dünnwandigen Kolben leicht sprengen können. Schon das Experimentieren mit ätherischen Lösungen ist in dieser Hinsicht nicht ungefährlich. Wenn aber bei der Reaktion Kohlensäure abgespalten wird, dann steigt der Druck zu solcher Höhe, daß kein gewöhnlicher Kolben standhält. Man muß in diesem Falle Bombenrohre verwenden. Manchmal empfiehlt es sich, diese mit einer ganz feinen, offenen Kapillare zu versehen, damit das Gas entweichen kann. Will man dieses untersuchen, so verbindet man die Kapillare mit einem geeigneten Apparat, in dem es aufgefangen oder absorbiert wird.

Wenn man keine bestimmten Anhaltspunkte dafür hat, daß die Reaktion schon früher beendet ist, läßt man

die Sonne einen ganzen Sommer über einwirken. In unseren Breiten eignen sich nämlich zu solchen Versuchen nur die Monate März bis Oktober, da die Wintermonate äußerst lichtschwach sind. Aus folgender Tabelle kann man das Verhältnis der mittleren täglichen Lichtsummen für die einzelnen Monate ersehen. Der Wert für die Lichtsumme im Januar ist dabei gleich 1 gesetzt und die für die anderen Monate gefundenen Werte auf diese Einheit bezogen. Die Vertikalreihe I gibt die für Wien[1], II die für Kristiania[2] ermittelten Zahlen. Die beiden Reihen sind nicht miteinander vergleichbar, da die Lichtmengen nicht in Einheitsmaß angegeben sind.

	I	II
Januar . . .	1	1
Februar . . .	2,66	1,69
März	4,12	7,05
April	9,84	14,50
Mai	11,34	19,39
Juni	14,01	36,35
Juli	18,18	38,94
August . . .	16,74	34,49
September . .	9,99	19,55
Oktober . . .	3,96	5,64
November . .	1,72	3,59
Dezember . .	1,05	1,50.

Je mehr man sich dem Äquator nähert, um so geringer wird natürlich der Unterschied in der chemischen Helligkeit zwischen Winter und Sommer, wenn er auch fast nirgendwo völlig verschwindet. In Wien ist die Lichtsumme der Monate Oktober bis März zusammen nahezu gleich der des Juni, während dieselbe Summe in Kristiania etwa so groß ist wie die des Mai.

Es versteht sich von selbst, daß diese Zahlen, die das Ergebnis einer Versuchsreihe sind, welche sich über ein Jahr erstreckt, nur in großen Zügen die Helligkeitsverhältnisse der einzelnen Monate wiedergeben. Immerhin sind sie als wertvolle Anhaltspunkte anzusehen.

Will man die Wirkung der ultravioletten Strahlen studieren, so benutzt man statt der Glasgefäße solche aus Quarz, und als Lichtquelle dient eine Quecksilberlampe. Uviolglasgefäße, welche nur die langwelligen ultravioletten

Strahlen durchlassen, sind nur für wenige Versuche geeignet.

Stufenreaktionen spielen in der Photochemie eine große Rolle. Daher kann ein Reaktionsgemisch, das nur kurze Zeit belichtet worden ist, ganz andere Reaktionsprodukte enthalten als ein solches, das lange den Lichtstrahlen ausgesetzt wurde. Besonders häufig scheiden sich bei Oxydations- und Reduktionsprozessen Zwischenprodukte aus, die allmählich wieder verschwinden. In vielen Fällen ist der Reaktionsverlauf nur dann zu verstehen, wenn man die Zwischenstufen genau studiert hat.

§ 2.

Photosynthesen.

Die durch das Licht hervorgebrachten oder begünstigten Synthesen kann man als Anlagerungssynthesen auffassen. Kondensationen unter Austritt von Wasser scheinen vom Licht nicht beeinflußt zu werden. Es ist denkbar, und wird auch von einer Anzahl von Theoretikern angenommen, daß allen Synthesen, seien es Kondensations- oder Substitutionssynthesen, eine Anlagerung vorausgehe, und daß sich die so gebildeten Substanzen nachher spalten. Während aber die Zwischenprodukte bei den wenigsten dieser Synthesen gefaßt werden können, bleiben die Photosynthesen meistens bei der Anlagerung stehen; manchmal lagern sich die neuen Stoffe zu isomeren um, manchmal spalten sie sich auch, aber stets anders als sie es unter dem Einfluß der Wärme tun würden. «So werden durch das Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt, die wir auf rein chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden darzustellen vermöchten.»[1]

Die bisher untersuchten Photosynthesen lassen sich einteilen in *Anlagerungssynthesen* und *Oxydations-Reduktionssynthesen*, wenn wir unter letzteren die Aneinanderlagerung von Stoffen verstehen, die man sich bei der Oxydation oder der Reduktion entstanden denken kann.

Anlagerungssynthesen.

Besonders geeignet zu Synthesen sind Chinone, die Aldehyde unter Bildung von Hydrochinonestern addieren im Sinne der Gleichung:

$$
\begin{array}{lcl}
\begin{array}{l} C_6H_4 - CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - CO \end{array}
\; + \;
\begin{array}{l} OC \cdot CH_3 \\ | \\ H \end{array}
& = &
\begin{array}{l} C_6H_4COOC\text{-}CH_3 \\ | \qquad \| \\ C_6H_4COH \end{array} .
\end{array}
$$
[2]

Phenanthrenchinon — Acetaldehyd — Phenanthren-hydrochinon-monoacetat

Die Reaktion vollzieht sich im Sonnenlicht und auch im Quecksilberlicht schnell und vollständig. «5 g Phenanthrenchinon wurden mit 50 ccm Aldehyd in eine Röhre eingeschlossen. Im zerstreuten Licht färbt sich unter diesen Verhältnissen der Aldehyd zwar tiefgelb, läßt aber den größten Teil des Chinons ungelöst. Wenn nun das Gefäß, unter gleichzeitiger Kühlung durch Wasser, in starkes Sonnenlicht gebracht wird, so verblaßt die Farbe der Lösung sehr schnell, erscheint beim Umschütteln wieder, verschwindet dann abermals, und so fort, bis nach einigen Stunden das gesamte Chinon in Lösung gegangen ist. Als ich nun den überschüssigen Aldehyd verdunsten ließ, blieb eine aus Nadeln bestehende, mit gelber ölig-harziger Substanz durchsetzte Kristallmasse zurück, welche beim Waschen mit Äther und Ligroin fast rein weiß wurde.»

Wie Acetaldehyd reagieren auch andere Aldehyde mit Phenanthrenchinon. Untersucht wurden Isovaleraldehyd[2], Benzaldehyd[2], Salizylaldehyd[3], Zimtaldehyd[3], Anisaldehyd, Furfurol.[3] Stets entstand das Monoazidyl-phenanthren-hydrochinon. An klaren Sonnentagen war die Reaktion in wenigen Stunden beendet. Die in den Aldehyden unlöslichen Reaktionsprodukte schieden sich kristallinisch ab und konnten leicht isoliert und gereinigt werden.

Auch an Benzochinon lagern sich Aldehyde an, aber die Ester des Hydrochinons, deren Entstehung man erwarten sollte, bilden sich nicht, sondern man erhält Azidylsubstitutionsprodukte des Hydrochinons:

$$\begin{array}{c} CO \\ CH \diagup \diagdown CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH \diagdown \diagup CH \\ CO \end{array} + \begin{array}{c} CO \cdot CH_3 \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{c} COH \\ CH \diagup\!\!\diagup \diagdown C \cdot COCH_3 \\ | \quad\quad \| \\ CH \diagdown\!\!\diagdown \diagup CH \\ COH \end{array}.$$ [4]

Man könnte annehmen, daß sich zuerst der Ester bildet, und daß dieser sich sofort umlagert. Die Umlagerung müßte aber wenigstens so schnell vor sich gehen wie die Bildung, da in der Reaktionsmasse kein Ester gefunden worden ist.

Die Einwirkung anderer Aldehyde auf Benzochinon verläuft in ähnlicher Weise, mit dem Unterschied, daß die Azidylhydrochinone sich noch mit nicht angegriffenem Benzochinon zu komplexen, chinhydronartigen Verbindungen vereinigen[1]:

$$\underset{\text{Chinon}}{3\,C_6H_4O_2} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{2\,C_6H_5CHO} = C_6H_4O_2 \cdot 2\,C_6H_3(OH)_2(COC_6H_5)$$

$$3\,C_6H_4O_2 + \underset{\text{Isovaleraldehyd}}{2\,C_4H_9CHO} = C_6H_4O_2 \cdot 2\,C_6H_3(OH)_2(COC_4H_9).$$

Aus diesen Additionsverbindungen lassen sich die reinen Hydrochinonderivate durch Reduktion mittels schwefliger Säure erhalten:

$$C_6H_4O_2 \cdot 2\,C_6H_3(OH)_2(COC_6H_5) + H_2 =$$
$$\underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH)_2} + \underset{\text{Dioxybenzophenon}}{2\,C_6H_3(OH)_2(COC_6H_5)}.$$

Wenn also Aldehyde auf Benzochinon einwirken, so wird ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch einen Säurerest substituiert.

Man kann vermuten, daß Aldehyde sich außer an Chinone auch an andere Substanzen, besonders solche mit doppelter Bindung anlagern. Versuche, derartige Synthesen zu bewerkstelligen (siehe S. 134) haben meistens nicht den erwarteten Verlauf genommen. Gelungen ist die Addition bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Chinolin und auf Safrol:

$$\underset{\text{Chinolin}}{\begin{array}{c} \diagup\diagdown\diagup\diagdown\!\!\diagdown \\ | \quad \| \quad | \\ \diagdown\diagup\diagdown\!\!\diagup\!\!\diagup \\ N \end{array}} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} = \underset{\text{(N)-Benzoyl-dihydro-chinolin}}{\begin{array}{c} CH \\ \diagup\diagdown\diagup\diagdown\!\!\diagdown CH \\ | \quad \| \quad | \\ \diagdown\diagup\diagdown\diagup CH_2 \\ N \cdot COC_6H_5 \end{array}}$$ [5]

$$\underset{\text{Safrol}}{CH_2{<}\begin{matrix}[3]O\\ [4]O\end{matrix}\Big\}\, C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2} + C_6H_5CHO =$$

$$CH_2{<}\begin{matrix}[3]O\\ [4]O\end{matrix}\Big\}\, C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COC_6H_5.$$ [6]

Aber nicht nur die als sehr reaktionsfähig bekannten Aldehyde, sondern auch die chemisch so indifferenten gesättigten Kohlenwasserstoffe vermögen sich im Lichte an Ketone anzulagern:

$$\underset{\text{Benzophenon}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ / \\ CO \\ \backslash \\ C_6H_5 \end{matrix}} + \underset{\text{Toluol}}{CH_3C_6H_5} = \underset{\text{Diphenyl-benzyl-carbinol}}{HO \cdot \begin{matrix} C_6H_5 \\ \cdot \\ C \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}.$$ [7]

Analog reagieren Äthylbenzol, Paraxylol und Derivate dieser Kohlenwasserstoffe wie Benzylacetat:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ \cdot \\ CH_2 \cdot OOCCH_3 \end{matrix} = HO \cdot \begin{matrix} C_6H_5 \\ \cdot \\ C \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{matrix} \cdot CH(C_6H_5)OOCCH_3,$$ [8]

Phenylessigsäure:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH = HO\begin{matrix} C_6H_5 \\ \cdot \\ C \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{matrix} \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH,$$ [9]

Phenylpropionsäure, die sich zunächst anlagert und dann unter Wasserabspaltung ein Lakton bildet:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = H_2O + C_6H_5 \cdot \begin{matrix} & CO & \\ / & & \backslash \\ O & & CH_2 \\ \cdot & & \cdot \\ C & — & CH \\ \cdot & & \cdot \\ C_6H_5 & & C_6H_5 \end{matrix},$$

Benzylalkohol:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array} + C_6H_5CH_2OH = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \cdot \\ C(OH)\cdot CH(OH)C_6H_5. \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}$$ [10]

Triphenylglycol

Es scheint, daß hier eine allgemeine Reaktion vorliegt, die darin besteht, daß Substanzen, die eine CH_2-Gruppe enthalten, sich an Aldehyde und Ketone anlagern. Chinaldin z. B. tritt in analoger Weise mit Benzaldehyd zusammen:

$$C_9H_6N\cdot CH_3 + C_6H_5CHO = C_9H_6N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$$ [5],

Chinaldin — Phenyl-oxyaethyl-chinolin

aliphatische Alkohole vereinigen sich mit Azeton zu Glykolen:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3\cdot OH} = \underset{\text{Isobutylenglykol}}{(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot OH}$$ [11],

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + \underset{\text{Äthylalkohol}}{CH_3\cdot CH_2OH} = \underset{\text{Trimethyl-äthylen-glykol}}{(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3},$$

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + \underset{\text{Iso-propyl-alkohol}}{(CH_3)_2\cdot CH(OH)} = \underset{\text{Pinakon}}{(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot C(OH)\cdot (CH_3)_2}$$ [12],

auch Äther verbindet sich mit Ketonen zu glykolartigen Verbindungen [13]:

$$\underset{\text{Azeton}}{(CH_3)_2CO} + C_2H_5OC_2H_5 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$$

$$\underset{\text{Azetophenon}}{\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO \\ \quad\cdot \\ \quad CH_3 \end{array}} + C_2H_5OC_2H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5 \\ \qquad\quad\cdot \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

$$\underset{\text{Benzophenon.}}{\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO \\ \quad\cdot \\ \quad C_6H_5 \end{array}} + C_2H_5OC_2H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5. \\ \qquad\quad\cdot \\ \qquad\quad C_6H_5 \end{array}$$

Oxydations-Reduktionssynthesen.

Wenn auch die Zahl der bisher untersuchten direkten Photosynthesen noch klein ist, so beansprucht doch gerade diese Gruppe von Reaktionen besonderes Interesse, weil sie für das Vorkommen mancher komplizierter Benzolderivate im Pflanzenreich zur Erklärung herangezogen werden kann. An sie schließt sich eng eine andere Gruppe an, zu der wir die Oxydations- und Reduktionssynthesen zusammenfassen wollen. Eine große Menge derselben ist in den letzten Jahren aufgefunden worden.

Allen zu dieser Gruppe gehörigen Reaktionen ist die Eigentümlichkeit gemeinsam, daß in dem Reaktionsgemisch eine Komponente reduziert, die andere oxydiert wird, und daß die so gebildeten Stoffe sich entweder polymerisieren oder aneinander anlagern. Als typisches Beispiel kann die Einwirkung von aromatischen Alkoholen auf aromatische Aldehyde und Ketone gelten[10]:

$$2\,\begin{matrix} C_6H_5 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{matrix} + 2\,C_6H_5CH_2OH = \begin{matrix} (C_6H_5)_2:COH \\ \cdot \\ (C_6H_5)_2:COH \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH(OH) \\ \cdot \\ C_6H_5\cdot CH(OH) \end{matrix}$$

Benzophenon Benzylalkohol Benzopinakon Hydrobenzoin

$$2\,C_6H_5CHO + 2\,C_6H_5CH_2OH = 2\,\begin{matrix} C_6H_5CH(OH) \\ \cdot \\ C_6H_5CH(OH). \end{matrix}$$

Benzaldehyd Benzylalkohol Hydrobenzoin

Primäre aliphatische Alkohole und Polyalkohole gehen bei dieser Reaktion in die ihnen entsprechenden Aldehyde über[14]:

$$2\,\begin{matrix} C_6H_5 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} (C_6H_5)_2:COH \\ \cdot \\ (C_6H_5)_2:COH \end{matrix} + CH_3\cdot CHO,$$

sekundäre Alkohole liefern Ketone, tertiäre werden in noch nicht aufgeklärter Weise verändert.

Statt des Benzophenons kann man auch Alkyl-phenylketone verwenden, die in derselben Weise zu Pinakonen reduziert werden.

Daß auch Ketone, deren Formel eine geschlossene Kette aufweist, zu dieser Pinakonbildung befähigt sind, zeigt die Einwirkung von Alkohol auf Alloxan, wobei Aldehyd und Alloxantin gebildet wird:

$$
2\,CO\begin{array}{l} \diagup NH\cdot CO \diagdown \\ \\ \diagdown NH\cdot CO \diagup \end{array}CO + C_2H_6O = C_2H_4O + \begin{array}{ccc} & \diagup NH\cdot CO \diagdown & \\ CO & & COH \\ & \diagdown NH\cdot CO \diagup & | \\ & \diagup NH\cdot CO \diagdown & | \\ CO & & COH \\ & \diagdown NH\cdot CO \diagup & \end{array} .
$$

Die Oxydationswirkung des Benzils, des einfachsten aromatischen Diketons, und die dabei auftretende Photosynthese ist die zuerst untersuchte derartige Reaktion, weshalb sie ganz besonderes Interesse beansprucht.[15] Als Reduktionsmittel wurde zunächst feuchter Äther verwandt, der ebenso wie Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird[14], während sich das Benzil in eine esterartige Verbindung von zwei Molekülen Benzil und einem Molekül Benzoin, das Benzilbenzoin, verwandelt:

$$
3\cdot\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array} + C_2H_5OH = CH_3CHO + \begin{array}{l} C_6H_5\ \ H\ \ \ C_6H_5 \\ \ \ \cdot\ \ \ \ \ \diagdown\ \ \cdot \\ C{-}O{-}O\cdot C{-}CO\cdot C_6H_5 \\ \cdot\cdot \\ C{-}O{-}O\cdot C{-}CO\cdot C_6H_5 \\ \ \ \cdot\ \ \ \ \ \diagup\ \ \cdot \\ C_6H_5\ \ H\ \ \ C_6H_5 \end{array} .
$$

Benzil — Benzilbenzoin

«Es ist gleichgültig, ob verdünnte Lösungen von Benzil insoliert werden, oder völlig gesättigte, in denen sich noch eine große Menge ungelösten Benzils befindet; auch das Letztere löst sich nach und nach auf und setzt sich dann, in die neue Verbindung verwandelt, wieder ab. In jedem Fall beginnt die Kristallisation des Benzilbenzoins bei kräftiger Sonnenwirkung schon nach vier bis sechs Stunden; etwas später zeigen sich die Kristallrosetten, an welche sich allmählich neue kleinere in Form eines Schweifes anfügen; nach drei bis vier Tagen bietet die Röhre, wenn sie ruhig und etwas geneigt gestanden

hat, ein eigentümliches Bild: in der gelbgrünen Lösung schweben Dutzende weißer Kristallkometen, deren Schweife alle nach abwärts gerichtet sind. Noch später überziehen sich die Röhrenwandungen mit einer dichten, weißen Kruste, die aus mikroskopischen, plattstahlförmigen Kristallen besteht; nur die Stellen, an denen sich die Klammern befinden, bleiben von derselben fast ganz frei.»

Nicht nur feuchter, sondern auch trockener Äther, Alkohol[14] und Aldehyde[5] reduzieren das Benzil in der angegebenen Weise, während bei der Verwendung von Paraldehyd die Reduktion so vor sich geht, daß Desoxybenzoin[10] $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ gebildet wird.

Wie wir auf Seite 130 sahen, lagern sich Benzolderivate, deren Seitenkette eine CH_2-Gruppe enthalten, an aromatische Ketone unter Bildung von Karbinolen an. Gleichzeitig, und häufig in noch höherem Maße, wird das Keton unter Bildung des ihm entsprechenden Pinakons reduziert, während die andere Reaktionskomponente zu einer wasserstoffärmeren dimeren Verbindung oxydiert wird[7]:

$$\underset{\text{Benzophenon}}{2(C_6H_5)_2CO} + \underset{\text{Toluol}}{2\,C_6H_5CH_3} = \underset{\text{Benzopinakon}}{\begin{matrix}(C_6H_5)_2COH\\ \cdot\\ (C_6H_5)_2COH\end{matrix}} + \underset{\text{Ditolyl}}{\begin{matrix}CH_2 \cdot C_6H_5\\ \cdot\\ CH_2 \cdot C_6H_5.\end{matrix}}$$

Analog reagierten Äthylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$, Paraxylol $C_6H_4(CH_3)_2$, Cymol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$, Phenylpropionsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Auch aliphatische Säuren, z. B. Buttersäure, werden von Benzophenon oxydiert. Das Oxydationsprodukt ist aber noch nicht nachgewiesen worden, da es stark verschmierte.[9]

Je nach der Natur der Reaktionskomponenten überwiegt die Additions- oder die Oxydations-Reduktionssynthese. Letztere beträgt 50 %, wenn man Äthylbenzol, 90 %, wenn man Paraxylol verwendet.

Da die Aldehyde in ihren Reaktionen mit den Ketonen weitgehende Ähnlichkeit besitzen, so könnte man vermuten, daß sie von Alkoholen auch unter Bildung pinakonartiger Substanzen reduziert werden. Bisher hat man in dieser Hinsicht keine allgemeinen Gesetzmäßigkeiten gefunden. Während nämlich Benzaldehyd der Voraussicht gemäß zu Hydrobenzoin reduziert wird:

$$2\,C_6H_5CHO + C_2H_6O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5 + C_2H_4O,$$

entsteht aus Vanillin Dehydrovanillin

$$2\,C_6H_3(OH)(CH_3O)(CHO) = H_2 + [C_6H_2(OH)(OCH_3)CHO]_2.$$ [14]

Bevor man eine allgemeine Regel für das Verhalten der Aldehyde in alkoholischer Lösung aufstellen kann, muß man ausführlichere Versuche abwarten.

Eine der Pinakonbildung analoge Reaktion liefert Benzochinon mit einigen Alkoholen. Dabei schreitet die Reduktion nicht immer bis zum Hydrochinon (s. S. 177) fort, sondern bleibt häufig bei der Chinhydronbildung stehen, z. B. bei Verwendung von Glyzerin, d-Mannit, Butylalkohol usw.

$$2\,C_6H_4O_2 + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} = \underset{\text{Chinhydron}}{C_6H_4O_2\cdot C_6H_6O_2} + \underset{\text{Dioxyaceton}}{C_3H_6O_3}.$$

Als Kombination von Anlagerungssynthese, Photolyse und Oxydations-Reduktionssynthese kann man die Entstehung von Dibenzoyl-diphenyl-butan aus Zimtsäure und Benzaldehyd auffassen.[5] Zunächst lagert sich der Aldehyd an die Zimtsäure an:

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOH + C_6H_5CHO = C_6H_5\cdot CH_2\cdot \underset{\substack{\cdot \\ CO\cdot C_6H_5.}}{CH}\cdot COOH$$

Als β-Ketosäure spaltet diese Substanz Kohlendioxyd ab (s. S. 151) und geht in Phenyl-benzoyl-äthan über, welches zu Dibenzoyl-diphenyl-butan oxydiert wird (vgl. S. 134).

$$2\,C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COC_6H_5 + 2\,C_6H_5CHO = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot COC_6H_5 \\ \cdot \\ C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot COC_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5CHOH \\ \cdot \\ C_6H_5CHOH. \end{matrix}$$

Pflanzenphysiologisch interessant (S. 186) aber in ihrem Reaktionsverlaufe noch nicht völlig aufgeklärt ist die Einwirkung von Blausäure auf Azeton in wäßriger Lösung.[16] Als Reaktionsprodukte sind gefunden worden: Ammonium-oxalat

$$\begin{array}{l} COONH_4 \\ \cdot \\ COONH_4 \end{array}, \text{ Azetonylharnstoff } (CH_3)_2\cdot \begin{array}{l} C \cdot NH \\ \cdot \\ CO\cdot NH \end{array} \!\!> CO,$$

α-Oxy-isobutyr-amid $(CH_3)_2\cdot C\cdot(OH)\cdot CONH_2$ und α-Amino-isobuttersäure $(CH_3)_2\cdot C\cdot(NH_2)\cdot COOH$.

Da Azeton vielfach als Oxydationsmittel wirkt, so ist die Entstehung des Oxalats mit Hilfe der allgemeinen Gleichung

$$2HCN + 4H_2O + O = C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$$

erklärbar. Die Amino-isobuttersäure und das ihr isomere Amid können im Sinne der Gleichung

$$(CH_3)_2CO + HCN + H_2O = C_4H_9O_2N$$

entstehen, während für den Azetonylharnstoff die Gleichung

$$(CH_3)_2CO + 2HCN + O = C_5H_8O_2N_2$$

maßgebend sein könnte. Hydrolyse, Oxydation und Kondensation wirken also bei dieser Synthese zusammen.

§ 3.

Photolyse.

Wie man schon aus der Tatsache, daß die Pflanzen im Licht Kohlendioxyd aufnehmen und Sauerstoff abgeben, schließen kann, hat das Licht die Fähigkeit, Substanzen chemisch zu spalten. Man kann reine Spaltung und hydrolytische Spaltung unterscheiden.

Es scheint aber, als ob zu allen photolytischen Prozessen das Vorhandensein von Wasser unentbehrlich ist, wenn es auch manchmal bei den reinen Spaltungen in noch unerforschter Weise als Katalysator wirkt. Manchmal kann es durch Alkohol usw. ersetzt werden. Häufig genügen geringe Spuren, eine Reaktion in Gang zu bringen, die bei völlig trockenen Substanzen nicht gelingt. Das Gesetz, daß chemische Reaktionen nur in Gegenwart von Katalysatoren, von denen Wasser der am häufigsten angewandte ist, zustande kommen, gilt also für die Photochemie ebensowohl wie für die anderen Zweige der chemischen Wissenschaft. Es ist in einzelnen Fällen beobachtet worden, daß je nach der Natur und der Konzen-

tration des Katalysators eine Reaktion in verschiedener Weise verläuft.

Die Spaltung endothermischer Verbindungen, die durch Wärme zersetzt werden, wird durch das Licht begünstigt. So zerfallen die Chloroxyde[1], Jodwasserstoff[2], Chlorstickstoff[3], Jodstickstoff[4], Arsenwasserstoff[5], Wasserstoffsuperoxyd[6] in ihre Komponenten.

Manche Oxyde, wie Quecksilberoxyd und auch Wasser werden in ihre Bestandteile zerlegt, letzteres allerdings nur im ultravioletten Licht.

Es scheint aber, als ob die Photolyse des flüssigen Wassers im ultravioletten Lichte nicht nach der einfachen Gleichung

$$2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2 + O_2$$

verläuft, sondern daß Wasserstoffsuperoxyd als Zwischenprodukt gebildet wird

$$2\,H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2.$$

Zu Beginn der Reaktion entweicht nämlich fast nur Wasserstoff, während sich Superoxyd nachweisen läßt. Da aber auch dieses sich leicht zersetzt, so wird bei bestimmter Konzentration ebensoviel zerlegt wie gebildet.[7] Von diesem Zeitpunkt ab enthält das entweichende Gas äquivalente Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff.

Diese Reaktion erklärt das Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd in Schnee- und Regenwasser und macht es wahrscheinlich, daß die desinfizierende Wirkung des ultravioletten Lichtes teilweise der Bildung dieser Substanz zu verdanken ist.

Von ungleich größerer praktischer Bedeutung ist die Photolyse einer Anzahl von Metallhalogeniden. Besonders die Halogenverbindungen der einwertigen Schwermetalle und des Bleis sind solcher Zersetzung fähig, die darin besteht, daß Halogen abgespalten wird. Dabei wird entweder das Metall in Freiheit gesetzt wie beim Bleibromid und -jodid:

$$PbBr_2 = Pb + Br_2 \text{ [8] und } PbJ_2 = Pb + J_2 \text{ [9]},$$

dem Thallochlorid $2\,TlCl = 2\,Tl + Cl_2$ [10], den Kuprohaloiden Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2, Cu_2J_2 [11], oder es bilden sich, wie es bei den Silberhaloiden der Fall ist, Photohaloide, deren Natur lange Zeit strittig war.



Die Photolyse der Silberhalogenide, auf der die moderne Photographie beruht, ist auf den ersten Blick eine der einfachsten Reaktionen, die denkbar sind. Das Halogensilber spaltet Halogen ab und geht in Silber über, während das Halogen entweicht. Daß sich tatsächlich Chlor aus Chlorsilber abspaltet, kann man leicht erkennen, wenn man Chlorsilber in ein Probierglas bringt, darüber einen Streifen Jodkaliumstärkepapier legt und das Rohr verschlossen dem Licht aussetzt. Schon nach kurzer Zeit färbt sich das Papier durch ausgeschiedenes Jod blau.

Substanzen, die sich mit Halogen verbinden, beschleunigen den Prozeß. Zu diesen Beschleunigern gehören oxydierbare organische und anorganische Stoffe. Als wirksame Beschleuniger sind auch Wasser und Silbernitrat anzusehen. In völlig trockenem Zustande[12] wird Chlorsilber nämlich im Licht nicht verändert. Hygroskopische Wassermengen machen es lichtempfindlich. Der chemische Einfluß des Wassers ist so zu verstehen, daß Chlor auf Wasser einwirkt, Salzsäure bildet und Sauerstoff in Freiheit setzt. Da aber Salzsäure ebenso wie Alkalichloride die Zerlegung des Chlorsilbers bei größeren Konzentrationen hemmt, so wird eine Substanz, welche Salzsäure aus dem System entfernt, die beschleunigende Wirkung des Wassers verstärken. Ein solcher Stoff ist Silbernitrat, aus dem Salzsäure Chlorsilber ausfällt und Salpetersäure in Freiheit setzt.

Belichtet man demnach ein Gemisch von Chlorsilber und Silbernitrat an feuchter Luft, so schwärzt es sich bald; für jedes Atom Silber, das dabei entsteht, wird ein Molekül Chlorsilber nachgeliefert. Während also die Schwärzung fortschreitet, bleibt die Chlorsilbermenge unverändert. Die eigentlichen Reduktionsmittel aber, wie Zitronensäure, Weinsäure usw. verwandeln die gesamte Menge des Chlorids in metallisches Silber.

Eine so durchgreifende Zerstörung findet aber nicht statt, wenn man reines Halogensilber dem Lichte aussetzt. Zunächst geht dann die Halogenabspaltung rasch vonstatten; wenn aber eine bestimmte Menge Silber ausgeschieden ist, hört die Zersetzung fast völlig auf. Das ausgeschiedene Silber schützt demnach das unveränderte Chlorsilber vor weitergehender Zerstörung.

Dieser Schutz kann rein mechanisch sein, da das fein verteilte Silber die Chlorsilberteilchen völlig einhüllt, er kann aber auch chemischer Natur sein, wenn Silber mit Chlorsilber eine Verbindung eingeht.

Wenn das am Licht geschwärzte Chlorsilber nichts anderes ist als ein Gemisch von Chlorsilber und Silber, so muß es sich in allen seinen Eigenschaften als solches zu erkennen geben. Das ist aber nicht der Fall, denn es besitzt einzelne Eigentümlichkeiten, die mit der Annahme, daß ein physikalisches Gemisch vorliege, zunächst nicht in Einklang zu bringen sind.

Besonders ist das Verhalten des geschwärzten Chlorsilbers gegen verdünnte Salpetersäure abnorm. Seine Färbung wird darin zwar heller, aber nicht alles Silber löst sich auf, sondern etwa ein Prozent bleibt in dem Gemisch so hartnäckig zurück, daß es selbst von konzentrierter Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen wird. Damit scheint nachgewiesen zu sein, daß das geschwärzte Chlorsilber kein einfaches Gemisch von Chlorid und metallischem Silber ist, sondern daß irgend etwas Neues während der Schwärzung entsteht. *N. W. Fischer* nimmt in seiner Schrift «Über die Wirkung des Lichtes auf Hornsilber» (Nürnberg 1814) an, daß während der Belichtung «Chlorsilber aus dem Zustande einer neutralen Verbindung in den eines basischen Salzes übergeht. Der von der Salzsäure befreite Anteil Silber nämlich verbindet sich mit dem unzersetzten Muriat zu einem Salze mit dem Überschuß der Grundlage.»

Ein solches Salz könnte vielleicht die Formel Ag_2Cl zuerteilt erhalten, und mit dem Namen Silbersubchlorid belegt werden. Diese Bezeichnungsweise findet sich zuerst in *Wetzlars*[13] «Beiträgen zur Geschichte des Silbers» (1828) und wurde später durch die von *Carey Lea*[14] eingeführte noch allgemeinere Benennung Silberphotochlorid ersetzt.

Die Natur des Silberphotochlorids oder, allgemein gesprochen, der Photohaloide aufzuklären, ist von da ab das Bestreben zahlreicher Forscher gewesen. Es gibt wohl kaum eine rein chemische oder physikalisch-chemische Methode, die man nicht zur Lösung des Problems herangezogen hätte, und doch blieb stets ein Rest von Erscheinungen unerklärt. Erst die Erfahrungen, die in

den letzten Jahren auf dem Gebiete der Kolloidchemie gemacht worden sind, haben eine einwandfreie Erklärung des Phänomens ermöglicht.

Als man mit dem eigenartigen Verhalten der Adsorptionsverbindungen noch nicht vertraut war, mußte man annehmen, daß sich in den Photochloriden eine neue chemische Verbindung gebildet habe. Da diese weniger Chlor enthält als reines Chlorsilber, so muß sie als Subchlorid gedeutet werden. Denkbar wäre eine Reihe solcher Verbindungen von der Zusammensetzung Ag_2Cl, Ag_3Cl usw. Diese Verbindungen müßten wenig beständig sein, da in dem Photochlorid immer eine beträchtliche Menge Silber vorhanden ist und durch Salpetersäure herausgelöst werden kann. Nehmen wir an, das Halbchlorid Ag_2Cl sei der Hauptbestandteil des Photochlorids, so bestände in diesem ein Gleichgewichtszustand zwischen $AgCl$, Ag_2Cl und Ag.

Von größter Bedeutung waren nun weiterhin die Bemühungen, dieses hypothetische Halbchlorsilber entweder in reinem Zustande darzustellen, oder seine Existenz mit Hilfe anderer Methoden als wahrscheinlich darzutun. Bei der Belichtung von Chlorsilber gelangt man nicht zum Ziel. Selbst wenn man äußerst dünne Schichten sehr lange Zeit hindurch belichtet [15], so ist die Menge des abgespaltenen Chlors geringer, als es zur Bildung von Halbchlorsilber erforderlich ist. Eine Belichtung von mehreren Monaten gab einen Gewichtsverlust von höchstens 9 %, während nach der Gleichung

$$2\,AgCl = Ag_2Cl + Cl$$

etwa 12,5 % verschwinden müßten.

Das bei der Belichtung entstehende Produkt enthält nun große Mengen in Salpetersäure leichtlöslichen Silbers (Guntz) [16], ist also nicht die gesuchte chemische Verbindung. Wenn man demnach Halbchlorsilber isolieren will, muß man in anderer Weise verfahren, da die oben erwähnte Methode nicht einmal einen Anhaltspunkt für die Existenz eines wohldefinierten Subhaloids gibt, geschweige denn die Möglichkeit, ein solches darzustellen.

Als die photochemische Methode versagte, versuchte man durch rein chemische Reduktion Chlorsilber in Halbchlorsilber überzuführen. In Ammoniak aufgelöstes Chlor-

silber wurde durch Ferrosulfat, frisch gefälltes Chlorsilber durch Natriumhypophosphit reduziert [17], Silbernitrat wurde durch Kupferchlorür gefällt. Silbersubfluorid [18] erhielt man dadurch, daß man Silberfluorid durch Phosphortrichlorid reduzierte.

Schließlich bemühte man sich, Subchlorid durch Chlorieren reinen Silbers herzustellen. Man brachte das fein verteilte Metall mit Ferrichlorid oder Hypochloriten [17], kolloidales Silber mit Chlorwasser, oder schließlich fein verteiltes Chlorsilber mit kolloidalem Silber zusammen.[19] Stets erhielt man lebhaft gefärbte Produkte, die aber dem bei der Belichtung des Chlorsilbers entstandenen Photochlorid in allen Stücken glichen also keinesfalls als Halbchlorsilber aufgefaßt werden konnten.

Für die Annahme, daß Photochlorid zum größten Teil aus Halbchlorsilber bestehe, könnte man vielleicht die Beobachtung heranziehen, daß kolloidales Silber mit Leichtigkeit so viel Chlor aufnimmt, wie zur Bildung von Halbchlorsilber notwendig ist. Größere Mengen werden zwar auch gebunden, aber viel langsamer und schwieriger. Einheitlich ist aber die so entstehende Verbindung nicht, ein Beweis für die Existenz des Halbchlorids ist also auch damit nicht geliefert.

Alle Photohaloide verhalten sich nahezu so, als seien sie nur Mischungen von Silber und Chlorsilber [20], bei allen aber löst sich ein kleiner Rest des vermeintlichen Silbers in Salpetersäure nicht auf. Diese Erscheinung galt es zu erklären. Man gab der Vermutung Raum, daß der größte Teil des Chlorsilbers beim Belichten in Halbchlorsilber überginge, das zwar in reinem Zustande nicht existiere, wohl aber beständig werde, wenn es sofort bei seiner Entstehung sich mit Chlorsilber zu einer festen Lösung verbinde.[21] Je verdünnter eine solche Lösung sei, um so schwieriger werde sie von Salpetersäure zerstört. Diese Erklärung ist einleuchtend, besonders da man als treffendes Beispiel eine feste Lösung von Silber in Gold anführen kann, bei der auch die letzten Reste nicht durch Salpetersäure herausgelöst werden können.

Möglich wäre aber auch, daß Photochlorid gar kein Halbchlorsilber enthielte, sondern nichts wäre als eine feste Lösung von Silber in Chlorsilber, eine Annahme,

durch die sich die Schwerlöslichkeit der letzten Silberreste unschwer erklären läßt. Schließlich bringt die Herstellungsweise der Photohaloide aus kolloidalem Silber noch ein neues Moment in das Problem hinein, nämlich die Möglichkeit, daß es sich gar nicht um feste Lösungen sondern um Adsorptionsverbindungen handele.

Da man mit rein chemischen Mitteln die Frage nicht beantworten kann, welche unter den vielen Möglichkeiten die richtige ist, so hat man versucht, mittels physikalisch-chemischer Methoden die Entscheidung zu treffen.

Mit Hilfe von Potentialmessungen [22] hat man zunächst versucht, das Problem zu klären, indem man von der Betrachtung ausging, daß die Gestalt des Potential-Konzentrationsdiagrammes einen Schluß auf die Konstitution des Photochlorids zuläßt. Folgende Möglichkeiten sind vorhanden:

I. Das Photochlorid ist zweiphasig:
   1. Chlorsilber + amorphes Silber:
      a) getrennt nebeneinander,
      b) aufeinander adsorbiert;
   2. Chlorsilber + Halbchlorsilber:
      a) getrennt nebeneinander,
      b) aufeinander adsorbiert.

II. Das Photochlorid ist einphasig:
   1. Feste Lösung aus Chlorsilber und Halbchlorsilber;
   2. Feste Lösung aus Chlorsilber und Silber.

Befinden sich Chlorsilber und Silber getrennt nebeneinander, so ist das Potential von der Zusammensetzung der Phase unabhängig. Die ganze Mischungsreihe hindurch behält es denselben Wert. Das Potential des kolloidalen Silbers ist stärker negativ als das des kristallisierten, da es leichter löslich, also unedler als dieses ist. Bei starker Adsorption zeigt die Potentialisotherme bei geringem Gehalt an Silber eine schwache Krümmung.

Enthält das zweiphasige System dagegen Halbchlorsilber, so setzt sich die Potentialisotherme treppenförmig zusammen aus den Isothermen der beiden zweiphasigen Systemen Silber-Halbchlorsilber und Chlorsilber-Halbchlorsilber. Bei einem Gehalt von 50 % Ag und 50 % AgCl

ist nur Halbchlorsilber vorhanden, und bei dieser Konzentration tritt ein Diskontinuitätssprung auf.

Ist das System einphasig und besteht vollständige Mischbarkeit, so ist eine bilogarithmische Kurve zu erwarten, wenn Halbchlorsilber nicht beständig ist.

Wenn die Mischbarkeit unvollkommen ist, so muß sich die Mischungslücke deutlich ausprägen.

Die Potentialbestimmungen wurden in einer Kette ausgeführt, die folgende Zusammensetzung hatte:

$$\text{Ag (koll.)} \left| \frac{\text{Ag}^{\cdot}}{\text{Ph.} + \frac{\text{KCl}}{10}} \right\| \frac{\text{Ag}^{\cdot}}{\text{AgCl} + \frac{\text{KCl}}{10}} \left| \text{Ag krist.} \right.$$

Ph. bedeutet dabei Photochlorid von wechselndem Gehalt an Silber.

Es zeigte sich, daß Photochloride, deren Silbergehalt bis 50 % betrug, edler waren als Chlorsilber, und daß solche mit größerem Silbergehalt in ihrem Verhalten dem kolloidalen Silber nahe kamen. Ein bündiger Schluß konnte aber aus den Ergebnissen nicht gezogen werden, die Wahrscheinlichkeit, daß eine feste Lösung vorliegt, erscheint aber ziemlich groß.

Löslichkeitsbestimmungen stützten diese Ansicht. Ist nämlich Photochlorid eine Lösung von Silber in Chlorsilber, so muß die Löslichkeit des letzteren durch Silber erniedrigt werden. Die Bestimmung der Löslichkeit wurde mit Hilfe folgender Konzentrationskette ausgeführt:

$$\text{Ag (kryst.)} \left| \frac{\text{Ag}^{\cdot}}{\text{AgCl} \left| \frac{\text{KCl}}{10} \right.} \right\| \frac{\text{Ag}^{\cdot}}{\text{Ph.} \left| \frac{\text{KCl}}{10} \right.} \left| \text{Ag kryst.} \right.$$

Es zeigte sich tatsächlich eine der Konzentration an Silber proportional verlaufende Abnahme der Löslichkeit.

Einen Anhaltspunkt für die Annahme, daß in den Photochloriden Halbchlorsilber vorhanden sei, bieten aber die Potentialmessungen nicht. Völlig beweisend für die Existenz fester Lösungen sind sie aber auch nicht, da diese mit Adsorptionsverbindungen große Ähnlichkeit haben. Da nun die Entstehungsart der Photochloride mehr dafür spricht, daß dieselben Adsorptionsverbindungen sind, so war es wichtig, eine Methode ausfindig zu

machen, die diese Ansicht zu bestätigen oder zu widerlegen gestattete. Die endgültige Entscheidung haben die Arbeiten von *Reinders*[23] gebracht.

Wenn die Photochloride feste Lösungen von Silber in Chlorsilber sind, so müßte man nach der Ansicht dieses Forschers diese Substanzen dadurch herstellen können, daß man die beiden Komponenten miteinander zum Schmelzen bringt. Als aber Silber und Chlorsilber in wechselnden Verhältnissen miteinander geschmolzen wurden, zeigten alle diese Systeme zwei unveränderte Kristallisationspunkte, welche genau diejenigen der reinen Komponenten waren. Thermisch kann man demnach die gegenseitige Löslichkeit von Silber und Chlorsilber nicht nachweisen. Da aber den thermischen Untersuchungen ziemlich beträchtliche Fehler anhaften, so wurden auch chemische Proben angestellt. Bei 500°, 600° usw. bis 1000° wurden von über Silber geschmolzenem Chlorsilber bestimmte Mengen abpipettiert und in Thiosulfat aufgelöst. Es blieben geringe Spuren von Silber zurück. Die bei 1000° genommene Probe hinterließ etwa 0,1 %. Von einer einigermaßen beträchtlichen gegenseitigen Löslichkeit ist also nicht die Rede. Damit ist erwiesen, daß die Photohaloide keine festen Lösungen sind, und als einzige Möglichkeit bleibt noch die Vermutung, daß sie als Adsorptionsverbindungen anzusehen seien.

Die Beweise, die *Reinders* für die Richtigkeit dieser Ansicht bringt, sind überzeugend, so daß damit die Frage nach der Natur der Photochloride endgültig beantwortet ist. Seinen Forschungen gemäß ist Photochlorid Chlorsilber, das durch kolloidales Silber wie durch ein Pigment gefärbt ist. Der Beweis wurde folgendermaßen geführt: Läßt man eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber im Dunkeln langsam verdunsten, so entstehen Chlorsilberkristalle als Kombination von Würfel und Oktaeder. Diese werden im Licht oberflächlich blau. Läßt man die Kristallisation im gedämpften Tageslichte vor sich gehen, so erhält man durchweg indigoblau gefärbte Kristalle, die bis auf einen kleinen Rest von Silber (etwa 1%) in Thiosulfut löslich sind. Wenn man die Kristalle längere Zeit belichtet, so werden sie rötlichbraun, undurchsichtig, und schließlich metallglänzend. Aus salzsaurer Lösung scheiden sich im Licht gelbe bis rosa-

farbige Kristalle aus, die bei länger andauerndem Belichten schmutzigrot und undurchsichtig werden. Dieselbe Farbenskala, die man bei den flockigen Photochloriden erzielt, tritt also auch bei den Photochloridkristallen auf, die Identität der flockigen und der kristallisierten Photochloride ist demnach nicht zweifelhaft.

Die nächste Aufgabe war nun die Herstellung von Kristallen, die mit kolloidalem Silber gefärbt und mit den im Lichte entstandenen identisch waren. Solche Kristalle schieden sich aus ammoniakalischen Chlorsilberlösungen aus, die etwas kolloidales Silber enthielten. Die Farbe der Kristalle wurde dann gleich der Farbe der Lösung, hing also von der Teilchengröße ab, ihre Lichtempfindlichkeit war ebenso wie die der flockigen Photochloride bedeutend größer als die des reinen Chlorsilbers. Daß das Silber seine kolloidale Natur auch in dem Kristall bewahrt, erkennt man daran, daß in Gegenwart von Gelatine als Schutzkolloid der ganze Kristall in konzentriertem Ammoniak löslich ist.

Ebenso wie Silber werden auch kolloidales Gold und organische Farbstoffe von Chlorsilber adsorbiert, und die so gebildeten farbigen Kristalle entsprechen insofern den Photochloriden, als sie bedeutend lichtempfindlicher als Chlorsilber sind.

Läßt man auf durch Silber gefärbte Chlorsilberkristalle farbiges Licht auffallen, so bekommen sie allmählich dieselbe Farbe, wie die auffallende Lichtart sie besitzt. Allerdings geht dieser Prozeß langsamer vonstatten als bei den amorphen Photochloriden.

Die durch kolloidales Silber gefärbten Chlorsilberkristalle sind also ihrer Natur nach mit den Photochloriden identisch. Daß die Färbung durch adsorbiertes Silber hervorgebracht wird, kann man durch folgenden Versuch deutlich machen: Läßt man aus mit kolloidalem Silber gefärbten Lösungen Chlorsilber und Alaun auskristallisieren, so werden beide Kristallarten in derselben Weise gefärbt. Daß sich in dem Alaun ein Subchlorid bilde, ist ausgeschlossen. Dieselbe Färbung erhält auch ein Wollfaden, der das Silber adsorbiert.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte *Lüppo-Cramer*.[24]

Reinders hat auch die Erscheinung aufgeklärt, welche den Anlaß zur Aufstellung der Subhaloidtheorie gegeben

hat, nämlich die Unlöslichkeit der letzten Reste der färbenden Substanz in Salpetersäure. Bei der Belichtung werden die Chlorsilberkristalle nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern zersetzt. Das äußerlich anhaftende kolloidale Silber wird demnach rasch in Salpetersäure gelöst werden, während das von Chlorsilber umhüllte nur dann angegriffen wird, wenn die Säure ins Innere hineindiffundieren kann. Bei sehr fein verteiltem flockigem Photochlorid wird also mehr Silber löslich sein als bei kompaktem. Chlor- und Bromwasser scheinen leichter in das Photohaloid hineinzudiffundieren, denn mit ihrer Hilfe kann man auch die letzten Reste der farbigen Substanz allmählich wegnehmen.

In derselben Weise wie das Verhalten der Photohaloide des Silbers kann man auch dasjenige der analogen Verbindungen der Alkalimetalle erklären. Am meisten bekannt ist das in der Natur vorkommende blaue Steinsalz, das sich auch künstlich erzeugen läßt durch Einwirkung von Natriumdampf auf farbloses Steinsalz oder durch Bestrahlen von farblosem Steinsalz mit Radium- oder Kathodenstrahlen. Man erhält dann gelb- bis braungefärbte Kristalle, die beim Erhitzen blau werden. In ähnlicher Weise werden auch die anderen Haloide gefärbt. Die Färbung erstreckt sich durch den ganzen Kristall hindurch, ist aber außen intensiver als innen. In Wasser lösen sich die gefärbten Kristalle unter Wasserstoffentwickelung auf. Unter dem Ultramikroskop erkennt man als färbenden Bestandteil kleine regelmäßig angeordnete Partikeln, die aller Wahrscheinlichheit nach ultramikroskopische Natriumteilchen sind.

Nachdem so die Natur der Photohaloide aufgeklärt worden war, konnte man zu einer einheitlichen Erklärung der photographischen Entwickelungsphänomene schreiten. Die Daguerreotypplatten werden mit Hilfe von Quecksilber entwickelt, das sich an den belichteten Stellen kondensiert, die Halogensilberemulsionsplatten werden entweder «physikalisch» oder «chemisch» entwickelt. Bei der physikalischen Entwickelung reduziert man eine Silbernitratlösung durch Eisenvitriol, Pyrogallol, Gallussäure usw. und legt die Platte hinein. An den belichteten Stellen wird das reduzierte Silber festgehalten. Chemisch werden die Platten in der Art entwickelt, daß

man sie in eine reduzierende Lösung hineinbringt. Eine geringe Menge des auf der Platte vorhandenen Halogensilbers wird aufgelöst und dann langsam reduziert.

An den belichteten Stellen scheidet sich das Silber ab, und neue Mengen Halogensilber gehen in Lösung, bis die Schwärzung vollständig ist. Als Kondensationskerne kommen nur die in den Photohaloiden vorhandenen kolloidalen Silberteilchen in Betracht, die sowohl Quecksilberdämpfe als auch Silberpartikeln zu adsorbieren vermögen. Die physikalische Entwickelung unterscheidet sich von der chemischen nur dadurch, daß bei dieser das Silber aus dem Halogensilber der Platte stammt, während bei jener in der Entwickelungsflüssigkeit Silbernitrat vorhanden ist.

Die Erkenntnis, daß die Photohaloide Adsorptionsverbindungen von kolloidalem Silber und Chlorsilber sind, hat auch zu einer ungezwungenen Erklärung des sogenannten Solarisationsphänomens geführt. Dieses besteht darin, daß Halogensilberplatten bei lange andauernder intensiver Belichtung die Entwickelungsfähigkeit verlieren. Stellt man z. B. ein Sonnenbild bei einer mehrere Sekunden dauernden Belichtung her, so erscheint dasselbe auf der Negativplatte nach dem Entwickeln ziemlich durchsichtig, so daß auf dem Positiv ein dunkeler Fleck zum Vorschein kommt, während die Wolken ein normales helles Bild liefern. Diese Erscheinung tritt sowohl bei den Daguerreotypplatten als auch bei den Kollodium- und den Gelatineplatten auf.

Auf einer Gerbung der Gelatine durch abgespaltenes Halogen kann sie deshalb nicht beruhen, weil die Daguerreotypplatten einer solchen Schicht entbehren. Die Ursache ist also in einer Veränderung der Photohaloide zu suchen. Als Grund für die Entwicklungsfähigkeit von Halogensilberplatten muß man, wie oben gezeigt wurde, die Fähigkeit der Photohaloide ansehen, als Kondensations- und Kristallisationskerne zu wirken, sowohl für Quecksilberdämpfe als auch für Silberteilchen. Diese Fähigkeit erhalten die Photohaloide durch die an dem Chlorsilber adsorbierten kolloidalen Silberteilchen. Da diese durch intensive Belichtung ihre kolloidale Natur verlieren, so vermögen sie nicht mehr Silberteilchen zu kondensieren. Der Vorgang in seiner Gesamtheit ist also folgender: Aus reinen Ha-

logensilber entsteht bei gelinder Belichtung zuerst Photohaloid, das um so mehr kolloidale Silberteilchen aufweist, je länger das Licht einwirkt. Überschreitet aber die Intensität der Belichtung einen bestimmten Wert, so erhalten die Silberteilchen kristallinische Struktur und verlieren dadurch die Entwickelungsfähigkeit. Es ist einleuchtend, daß die Solarisation mit der direkten Schwärzung der Halogensilberplatten nicht in ursächlichem Zusammenhang steht, da sehr dunkle Photohaloide alle Silberteilchen im kolloidalen Zustande enthalten können, während in bedeutend helleren die Kristallisation schon eingetreten sein kann.

Der photochemische Prozeß, der bei der Bildung der Photohaloide stattfindet, ist also im Prinzip nicht verschieden von demjenigen, welcher bei der Photolyse der anderen lichtempfindlichen Chloride vor sich geht. Ausgezeichnet sind die Silbersalze nur durch die Leichtigkeit, mit der sie farbige Adsorptionsverbindungen bilden.

Während man bei der Belichtung von Chlorsilber und Bromsilber Halogendämpfe nachweisen kann, gelingt das bei Jodsilber[25] nicht. Deshalb könnte man die Photolyse des Jodsilbers etwa mittels folgender Gleichung beschreiben:

$$3\,AgJ \rightleftarrows 2\,Ag + AgJ_3.$$ [26]

Da das hier als Reaktionsprodukt angenommene Silbertrijodid bekannt ist, so kommt diesem Reaktionsverlauf große Wahrscheinlichkeit zu.

Die Photolyse ist eine weit verbreitete Erscheinung. Selbst Substanzen, die wir uns gewöhnt haben für leidlich beständig zu halten, werden bei intensiver Bestrahlung mit sichtbarem, mehr noch mit ultraviolettem Licht, weitgehend zersetzt.

Salpetersäure spaltet Wasser und Sauerstoff ab[27]:

$$2\,HNO_3 = 2\,NO_2 + O + H_2O.$$

Schwefeldioxyd zerfällt in Schwefeltrioxyd und Schwefel:

$$3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S.$$ [28]

Schwefelkohlenstoff spaltet Schwefel ab unter Bildung von Monoschwefelkohlenstoff:

$$CS_2 = CS + S.$$ [29]

Chlorwasserstoff liefert im ultravioletten Licht Chlor und Wasserstoff:

$$2\,HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2.$$ [30]

Phosgen zersetzt sich zu Kohlenoxyd und Chlor:

$$COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2.$$ [31]

Kohlendioxyd zerfällt in Kohlenoxyd und Sauerstoff:

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2.$$ [32]

Die drei zuletzt genannten Reaktionen sind umkehrbar, so daß sich ein Gleichgewicht im Licht einstellt, das von dem Dunkelgleichgewicht verschieden ist.

Mit großer Heftigkeit werden organische Substanzen von den ultravioletten Strahlen der Quecksilberlampe zerlegt. Dabei treten ähnliche Reaktionen auf, wie beim Durchleiten der Stoffe durch glühende Röhren. Mit der Photolyse geht meistens Photokondensation Hand in Hand. Wenn man von Nebenreaktionen absieht, so kann man diese Vorgänge etwa folgendermaßen darstellen[32 33]:

$$\underset{\text{Formaldehyd}}{HCHO} \rightarrow CO + H_2,$$

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{2\,CH_3CH_2OH} \rightarrow 2\,CO + C_2H_6 + 3\,H_2,$$

$$\underset{\text{Azetaldehyd}}{2\,CH_3CHO} \rightarrow 2\,CO + C_2H_6 + H_2,$$

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} \rightarrow CO_2 + CH_4 \text{ (vgl. S. 150)},$$

$$2\,CH_4 \rightarrow H_2 + C_2H_6,$$

$$\underset{\text{Azeton}}{CH_3COCH_3} \rightarrow CO + C_2H_6,$$

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH_3\cdot CH(OH)\cdot COOH} \rightarrow CH_3\cdot CH_2OH + CO_2.$$ [34]

Die ultravioletten Strahlen wirken demnach intensiver und manchmal in anderer Weise als die Strahlen des sichtbaren Teils des Spektrums. Die Kenntnis ihrer Wirkung ist deshalb zu einer allgemeinen Theorie der photochemischen Reaktionen von besonderer Wichtigkeit.

In wässriger Lösung werden zahlreiche organische Substanzen photolytisch gespalten. Manchmal reagiert

das Wasser chemisch mit den Stoffen, manchmal scheint es nur als Katalysator zu wirken.

Halogensubstitutionsprodukte werden rasch hydrolytisch gespalten, ebenso Säureester ohne Gegenwart eines Katalysators. Alkylhalogenide gehen in Alkohole, aromatische Halogensubstitutionsprodukte in Alkohole oder Phenole über[35]:

$$C_2H_5Br + H_2O = C_2H_5OH + HBr,$$

$$C_6H_5Br + H_2O = C_6H_5OH + HBr,$$

$$\underset{\text{Chloroform}}{HCCl_3} + 2H_2O = HCO_2H + 3HCl,$$

$$\underset{\text{Tetra-chlorkohlenstoff}}{CCl_4} + 2H_2O = CO_2 + 4HCl,$$

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{CH_2ClCOOH} + H_2O = \underset{\text{Glykolsäure}}{CH_2OH \cdot COOH} + HCl.$$

Amine spalten Ammoniak ab und werden in die entsprechenden Alkohole verwandelt[36]:

$$NH_2CH_2 \cdot COOH + H_2O = (OH)CH_2 \cdot COOH + NH_3.$$

Polysaccharide [37] und Stärkearten[38] werden zu Hexosen invertiert.

Im ultravioletten Lichte werden in wässriger Lösung alle aliphatischen Säuren photolysiert im Sinne der Gleichung

$$RCOOH \rightarrow RH + CO_2$$ (S. 149).[39]

Am leichtesten zerfallen zweibasische Säuren:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{matrix} COOH \\ \cdot \\ COOH \end{matrix}} \rightarrow CO_2 + HCOOH,$$

$$\underset{\text{Malonsäure}}{\begin{matrix} COOH \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ COOH \end{matrix}} \rightarrow CO_2 + CH_3 \cdot COOH.$$

Bernsteinsäure liefert Propionsäure, Brenzweinsäure, Buttersäure usw. Auch Fumarsäure und Maleinsäure spalten Kohlendioxyd ab, letztere bedeutend lebhafter als erstere. Während aromatische Säuren, deren Karboxyl-

gruppen direkt am Benzolkern sitzen, beständig sind, verhalten sich solche mit längeren Seitenketten wie aliphatische Säuren. Aus Zimtsäure z. B. wird langsam Kohlendioxyd entwickelt.[40]

In Glasgefäßen im Sonnenlicht gehen diese Reaktionen gar nicht oder nur sehr langsam vor sich. Beschleunigt werden sie anscheinend durch Zusatz von Salzen des Urans, Eisens usw.[41]

Rasch werden dagegen im Sonnenlicht die α- und β-Ketosäuren gespalten, wobei sich Ketone und Aldehyde bilden[42]:

$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3 \cdot CO \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Azetaldehyd}}{CH_3 \cdot CHO} + CO_2$$

$$\underset{\text{Glyoxylsäure}}{CHO \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Formaldehyd}}{HCHO} + CO_2.$$

Den α-Ketosäuren entspricht in ihrem Verhalten auch die Trichloressigsäure, die in Chloroform und Kohlendioxyd zerlegt wird:

$$CCl_3 \cdot COOH \rightarrow CHCl_3 + CO_2.$$

Ketone werden in wässriger Lösung photolysiert, und zwar in zweierlei Weise. Die allgemeine Reaktion ist die hydrolytische Säurespaltung im Sinne der Gleichungen:

$$\underset{\text{Azeton}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_3} + H_2O = CH_3COOH + CH_4 \text{ [43]}$$

$$\underset{\text{Methyl-äthyl-keton}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3} + H_2O = CH_3COOH + C_2H_6. \text{ [44]}$$

Bei gemischten Ketonen entsteht also der Kohlenwasserstoff, der das größte Molekulargewicht besitzt.

Auch Ketone mit ringförmigen Formeln erleiden dieselbe Zersetzung. Da sie in Wasser meist unlöslich sind, so untersucht man sie in wässrigem Alkohol.

Besitzt in der Formel des ringförmigen Ketons ein der Ketogruppe benachbartes Kohlenstoffatom eine Seitenkette, so geht meistens die Spaltung zwischen diesen beiden Atomen vonstatten. Allerdings sind auch Ausnahmen von dieser Regel gefunden worden.

$$
\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \diagup \diagdown CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C \diagdown \diagup CO \\ CH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \diagup \diagdown CH_3 \\ | \quad\quad \\ H_2C \diagdown \diagup COOH \\ CH_2 \end{array}
$$

Cyclohexanon — Capronsäure,

$$
\begin{array}{c} CH \cdot CH_3 \\ H_2C \diagup \diagdown CO \\ | \quad\quad | \\ H_2C \diagdown \diagup CH_2 \\ CH_2 \end{array} + H_2O = CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH
$$ [45]

o-Methyl-cyclo-hexanon — Önanthsäure,

$$
\begin{array}{c} HC(CH_3)_2 \\ \cdot \\ CH \\ H_2C \diagup \diagdown CO \\ | \quad\quad | \\ H_2C \diagdown \diagup CH_2 \\ CHCH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot \\ CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot COOH \end{array}
$$ [44]

Menthon — Decylsäure,

$$
\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_2 \\ \diagdown \;\, /\!\!/ \\ C \\ \cdot \\ CH \\ H_2C \diagup \diagdown CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C \diagdown \diagup CO \\ CH \cdot CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_2 \\ \diagdown \;\, /\!\!/ \\ C \\ \cdot \\ CH \\ H_2C \diagup \diagdown CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C \diagdown \quad COOH \\ CH_2 \cdot CH_3 \end{array}
$$ [46]

Dihydrocarvon.

Neben dieser hydrolytischen Säurespaltung tritt bei Ketonen auch eine intramolekulare Aldehydspaltung auf. Sie ist hauptsächlich bei Ketonen mit ringförmiger Formel beobachtet worden, während sie bei aliphatischen Ketonen seltener aufzutreten scheint. Die Spaltungsstelle ist dieselbe wie bei der Hydrolyse.

Die Trennung der bei der Reaktion auftretenden Aldehyde von unzersetzten Ketonen läßt sich mit Hilfe der *Angeli*schen Reaktion[47] bewerkstelligen. Man behandelt das Gemisch mit Nitrohydroxylaminsäure oder Benzsulfhydroxamsäure[48] und Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung, destilliert den Alkohol ab und versetzt

den Rückstand mit Wasser, in dem das Kaliumsalz der Hydroxamsäure meist löslich ist. Wird dieses dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so bildet sich die dem Aldehyd entsprechende Säure.

Die bisher aufgefundenen Aldehydspaltungen sind folgende:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \diagup \diagdown CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C \diagdown \diagup CO \\ CH_2 \end{array} \rightarrow CH_2 : CH \cdot (CH_2)_3 \cdot CHO$$ [45]

Cyclohexanon — Hexenaldehyd,

$$\begin{array}{c} CH \cdot CH_3 \\ H_2C \diagup \diagdown CO \\ | \quad\quad | \\ H_2C \diagdown \diagup CH_2 \\ CH_2 \end{array} \rightarrow CH_3 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_3 \cdot CHO$$

Methyl-cyclo-hexanon — Heptenaldehyd,

$$\begin{array}{c} H \\ H_3C \cdot C \cdot CH_3 \\ \cdot \\ CH \\ H_2C \diagup \diagdown CO \\ | \quad\quad | \\ H_2C \diagdown \diagup CH_2 \\ CH \cdot CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H \\ H_3C \cdot C \cdot CH_3 \\ \cdot \\ CH \\ HC \quad CHO \\ | \quad\quad | \\ H_2C \diagdown \diagup CH_2 \\ CH \cdot CH_3 \end{array}$$ [49]

Menthon,

$$\begin{array}{c} H_3C \cdot C : CH_2 \\ \cdot \\ CH \\ H_2C \diagup \diagdown CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C \diagdown \diagup CO \\ CH \cdot CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H_3C \cdot C : CH_2 \\ \cdot \\ CH \\ H_2C \diagup \diagdown CH_2 \\ | \quad\quad | \\ HC \diagdown \quad CHO \\ CH \cdot CH_3 \end{array}$$ [46]

Dihydrocarvon,

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & - CH - & CH_2 \\ | & H_3C \cdot \dot{C} \cdot CH_3 & | \\ CH_2 & - \dot{C} - & CO \\ & \cdot & \\ & CH_3 & \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} CH_2 & - CH - & CH_2 \\ | & H_3C \cdot \dot{C} \cdot CH_3 & | \\ CH & = \dot{C} & CHO \\ & \cdot & \\ & CH_3 & \end{array}$$ [50]

Kampher,

$$\underset{\text{Pinacolin}}{H_3C\cdot\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}}\cdot CO\cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{Isobutylen}}{\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}} = CH_2} + \underset{\text{Acetaldehyd.}}{CH_3CHO}$$

Außer der Aldehydspaltung erleidet der Kampher noch eine andere Art von Photolyse, indem die Brückenbindung gelöst wird:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & \cdot & & | \\ | & & H_3C\cdot C\cdot CH_3 & & | \\ | & & \cdot & & | \\ CH_2 & - & C & - & CO \\ & & \cdot & & \\ & & CH_3 & & \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & H_3C\cdot C\cdot CH_3 & & \\ & & \cdot & & \\ CH & - & CH & - & CH_2 \\ \| & & & & | \\ CH & - & CH & - & CO \\ & & \cdot & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$$

Kampher.

Eine hydrolytische Reaktion, die auch in der Wärme vor sich geht, durch Licht aber stark beschleunigt wird, ist die Zersetzung der Diazofarbstoffe, die sich durch die bekannte Gleichung ausdrücken läßt:

$$RN : NCl + H_2O = R\cdot OH + N_2 + HCl.$$

Da bei dieser Umwandlung die Diazoverbindung die Fähigkeit verliert, sich mit Phenolen oder Aminen zu Azofarbstoffen zu kuppeln, so kann man sie zur Herstellung farbiger Kopien benutzen.[51]

Man kann wohl behaupten, daß sich die Untersuchung photolytischer Reaktionen noch im Anfangsstadium befindet, und daß auf diesem Gebiet noch manche interessanten Ergebnisse zu erwarten sind.

§ 4.

Photoisomerisation und -polymerisation.

Der eigentümliche Stoffwechsel der Pflanzen, der darin besteht, daß aus Wasser, Kohlensäure, Stickstoff und Mineralstoffen unter Abgabe von Sauerstoff komplizierte chemische Substanzen erzeugt werden, die unter

Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlendioxyd eine weitere Umwandlung erfahren, läßt die Möglichkeit photosynthetischer und photolytischer Reaktionen voraussehen. Eine andere Reihe von Erscheinungen aber, die sich eng an die synthetischen Reaktionen anschließt, wurde erst bei systematischer Durchforschung des Gebiets erkannt. Es sind dies die Phänomene der Polymerisation und Isomerisation. Eine scharfe Unterscheidung derselben ist nur dann möglich, wenn man das Molekulargewicht bestimmen kann, und so zu erkennen vermag, ob die Veränderung inter- oder intramolekular verlaufen ist.

Da sich aber die Unsicherheit nur auf wenige Fälle bezieht, so soll im folgenden die Klassifikation nach dem genannten Prinzip durchgeführt werden, derart, daß die zweifelhaften Reaktionen der Klasse der Polymerisationserscheinungen zugerechnet werden. Analoga zeigen, daß man zu diesem Vorgehen berechtigt ist.

Photopolymerisation.

Sowohl Elemente als auch Verbindungen sind befähigt, unter dem Einflusse des Lichtes zu größeren Molekülkomplexen zusammenzutreten, die manchmal ärmer, manchmal reicher an Energie sind als die Ausgangsstoffe. Lange bekannt ist die Umwandlung des gelben Phosphors in den roten, sowohl bei gewöhnlichen als auch bei tiefen Temperaturen, sowohl in trockenem Zustand als auch unter Wasser und anderen Flüssigkeiten. Wenn auch die Wahrscheinlichkeit groß ist, daß es sich dabei um eine Polymerisation handelt, so ist doch nicht ausgeschlossen[1], daß die beiden Phosphorarten dimorphe Modifikationen darstellen.

Ähnlich verhalten sich andere Elemente, wie Selen, dessen gewöhnliche metallische Modifikation während des Belichtens in eine Form übergeht, die die Elektrizität gut leitet. Da diese Form aber nur im Lichte existenzfähig ist, so verwandelt sie sich im Dunkeln in die schlecht leitende zurück.[2] Wir werden in der Folge noch zahlreiche solcher «Lichtformen» kennen lernen. In geringerem Maße als das Selen wird das Tellur bei der Bestrahlung leitend.

Bleibende Änderung erleidet gelbes Arsen[3], das in die schwarze Form übergeführt, und Sauerstoff, der in

Ozon verwandelt wird. Bei der letzteren Reaktion wirken nur ultraviolette Strahlen, so daß die Wirkung völlig aufhört, wenn diese durch Glas abgeblendet werden.[4] Die Ozonbildung ist reversibel, so daß sich ein Gleichgewichtszustand einstellt.

Zu derselben Art von Umwandlungen anorganischer Verbindungen ist das Schwarzwerden des Zinnobers zu zählen, das durch alkalische Flüssigkeiten beschleunigt wird, und nicht rückgängig gemacht werden kann.[5] Auch die Farbänderung von Mineralien[6] wie Hyazinth, Achat, Feldspat beruht vielleicht auf solcher Molekularänderung, obwohl dabei auch andere Reaktionen nicht undenkbar sind.

Eine besonders eigenartige Änderung des molekularen Gefüges weisen die Silberhalogenide auf, die bei lang andauernder Belichtung sich trüben und zu Pulver zerfallen.[7] Als Grund für diese Erscheinung muß man wohl bis zu gewissem Grade die photolytische Zersetzung der Silbersalze annehmen.

Die Photopolymerisation ist aber nicht auf anorganische Substanzen beschränkt. Man hat sie auch bei solchen organischen Stoffen beobachtet, deren Formel doppelte Bindung aufweisen. Ebenso wie bei den anorganischen hat man auch bei ihnen umkehrbare und nicht umkehrbare Polymerisationen beobachtet, so daß auch hier die Existenz von charakteristischen Lichtformen erwiesen ist. Oft tritt der Fall ein, daß eine Reaktion, die unter dem Einflusse einer gewissen Strahlengattung in einer Richtung verläuft, durch eine andere Lichtart umgekehrt wird. Manchmal geht die Reaktion nur in Lösung, manchmal nur im trockenen Zustande vor sich. Katalysatoren beschleunigen sie häufig in erstaunlichem Maße.

Azetylen C_2H_2 polymerisiert sich bei lange andauernder Bestrahlung zu Benzol C_6H_6[8], Cyan $(CN)_2$ zu Paracyan $(CN)x$[9], Vinylbromid C_2H_3Br zu Paravinylbromid $(C_2H_3Br)x$.[10] Aldehyde gehen in hochmolekulare Komplexe über: Chloral liefert ein festes Polymeres $(CCl_3CHO)x$[11], aus den Insolationsprodukten des Benzaldehyds (C_6H_5CHO) konnten zwei Trimere $(C_7H_6O)_3$, außerdem $(C_7H_6O)_4$ und $(C_7H_6O)_9$[12] isoliert werden, aus Formaldehyd entsteht Glykolaldehyd $CH_2(OH)\cdot CHO$.[13] und Sorbose.[14]

Eine große Anzahl von Abkömmlingen des Styrols $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$ zeigen im Licht die Neigung, zu Dimeren zusammenzutreten. Das Styrol selbst bildet auf diese Weise Metastyrol[15], Zimtsäure geht im festen Zustande in Truxillsäure[16] über.

Günstige Bedingungen für die Belichtung erreicht man dadurch, daß man entweder das Lösungsmittel aus einem großen Rundkolben unter lebhaftem Umschwenken verdunsten läßt, so daß sich die Kristalle der aufgelösten Substanz in fein verteilter Form an den Wänden absetzen[17], oder daß man das feine Pulver in dünner Schicht auf einer Fläche ausbreitet und mit einer Glasplatte bedeckt.

«Das Belichten der Zimtsäure wurde z. B. mit solchen Kopierrahmen ausgeführt, wie sie in der Photographie und auch beim Lichtpausverfahren angewandt werden. Auf der Glasscheibe eines solchen Rahmens wurde die trockne, fein gepulverte Säure mittels eines feinen Siebes ganz gleichmäßig verteilt, und zwar in solcher Menge, daß ca. 1,5 g Säure auf jeden Quadratdezimeter kamen. Das Pulver wurde vorsichtig mit einem Bogen Glanzpapier bedeckt, die Glasscheibe in den Holzrahmen eingespannt, und die Säure in die Sonne gestellt. Nach $3^1/_2$ Wochen Stehen, in welcher Zeit der Rahmen wegen wechselnden Wetters kaum mehr als 50 Stunden von der Sonne direkt belichtet war, wurde die Säure untersucht.»[16]

In wässriger und alkoholischer Lösung bildet sich aus Zimtsäure keine Truxillsäure, wohl aber in Paraldehydlösung.[18] Der Polymerisationsvorgang läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$2\,C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH = \begin{array}{c} C_6H_5CH \cdot CH \cdot COOH \\ \cdot \quad \cdot \\ C_6H_5CH \cdot CH \cdot COOH. \end{array}$$

Dasselbe Reaktionsschema kann man auf die seitdem aufgefundenen Polymerisationen ähnlich konstituierter Substanzen anwenden. So verwandelt sich Stilben in Benzollösung in Distilben:

$$2\,C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ \cdot \quad \cdot \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$ [18],

Isosafrol in Diisosafrol:

$$2\,CH_2{<}^{O}_{O}\Big\}\,C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CH_3 =$$

$$\begin{array}{l} CH_2{<}^{O}_{O}\Big\}\,C_6H_3\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \quad\;\; | \\ CH_2{<}^{O}_{O}\Big\}\,C_6H_3\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3, \end{array}$$

Isomethyl-eugenol in Diisomethyl-eugenol:

$$2(CH_3)(OH)(CH_3O)\cdot C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CH_3 =$$
$$\begin{array}{l}(CH_3)(OH)(CH_3O)\cdot C_6H_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \bullet \quad\; \bullet \\ (CH_3)(OH)(CH_3O)\cdot C_6H_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3,\end{array}$$

während Eugenol $(CH_2{<}^{O}_{O}\Big\}\,C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ und Safrol $(CH_3)(OH)(CH_3O)C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ unverändert bleiben.[12]

Cinnamyliden-acetophenon liefert das Dimere:

$$2\,C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \rightarrow (C_{17}H_{14}O)_2.^{19}$$

Cinnamylidenmalonsäure geht über in Diphenyl-tetramethylen-bimethylen-malonsäure[20]:

$$2\,C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C:(COOH)_2 =$$
$$\begin{array}{l}\qquad\qquad\quad C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot CH:C:(CO_2H)_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \bullet \quad\; \bullet \\ (CO_2H)_2:C:CH\cdot CH\cdot CH\cdot C_6H_5,\end{array}$$

β-Methylcumarsäure in Di-β-Methylcumarsäure[21]:

$$2\,CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COOH =$$
$$\begin{array}{l}CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot CH\cdot COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad \bullet \quad\; \bullet \\ \qquad\qquad HOOC\cdot CH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3,\end{array}$$

während Cumarin, das Lakton der Cumarsäure, sich nur sehr langsam und unvollständig polymerisiert.[22]

Wenn auch diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, so kann man doch vermuten, daß hauptsächlich, vielleicht sogar ausschließlich, solche Substanzen dieser Polymerisation fähig sind, in deren Formel die Vinylgruppe direkt am Benzolkern haftet.

Die oben angeführten Beispiele lassen erkennen, daß besonders reaktionsfähige Stoffe, deren Formeln Ketten mit doppelter Bindung aufweisen, Photopolymerisation

erleiden. Um so überraschender erscheint deshalb die Tatsache, daß auch Kohlenwasserstoff mit kondensierten Kernen und von ihnen abgeleitete sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen in ähnlicher Weise umgewandelt werden. Der am eingehendsten untersuchte Vertreter dieser Gruppe ist das Anthracen, das im Licht in Dianthracen übergeht.[23]

«Setzt man eine in der Kälte gesättigte Lösung desselben dem direkten Sonnenlichte aus, so beginnt sehr bald die Ausscheidung von mikroskopischen Kristallen, deren Form je nach dem Lösungsmittel verschieden erscheint. Aus der Lösung in Steinkohlenöl erhält man sechsseitige Tafeln, bei denen zwei Seitenkanten eine viel größere Ausdehnung besitzen, so daß die Kristalle als flache Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung erscheinen; aus alkoholischer Lösung aber scheiden stets blattartige, vierseitige rhombische Tafeln aus, auf denen gewöhnlich gut ausgebildete kleinere kompakte Kristalle aufsitzen. Beide Arten von Kristallen haben unter sich gleiche, aber ganz andere Eigenschaften als der Körper, aus dem sie entstanden sind. Sie sind fast unlöslich in allen Lösungsmitteln und verhalten sich gänzlich indifferent. Schmilzt man sie jedoch, wozu eine höhere Temperatur erfordert wird, als der Schmelzpunkt des Körpers $C_{28}H_{10}(C = 6)$, so verwandeln sie sich wieder vollständig in diesen Körper.»

Außer dem Anthracen (Strukturformel: CH … CH) sind auch

Acridin[24] (Strukturformel: CH … N), Anthranol[25] (Strukturformel: COH … CH),

β-Methylanthracen[26] (Strukturformel: CH, CH_3 … CH) u. a. solcher Polymerisation fähig.

Photoisomerisation.

Von der Polymerisation unterscheidet sich die Isomerisation dadurch, daß bei ihr die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Stoffes verändert werden, während sein Molekulargewicht dasselbe bleibt. Manche dieser Isomerisationen sind umkehrbar, manche nicht. Typische Lichtformen sind nicht selten. Das äußere Anzeichen dafür, daß eine Isomerisation stattfindet, ist häufig eine charakteristische Änderung der Farbe.

Die Isomerisationen, die unter dem Einflusse des Lichtes oder einer bestimmten Strahlengattung verlaufen, im Dunkeln aber, oder in andersartigem Licht sich wieder umkehren, hat man unter dem Namen Phototropie[27] von den nicht umkehrbaren Isomerisationen abgetrennt.

Bei letzteren kann man zwei Arten unterscheiden, nämlich solche, die strukturchemisch und solche, die stereochemisch beschrieben werden können. Im ersten Fall tritt eine Änderung des chemischen Charakters der Verbindung, im anderen Fall der physikalischen Eigenschaften besonders hervor.

Zu der ersten Gruppe gehört die Umwandlung von o-Nitrobenzaldehyd und seinen Derivaten in Abkömmlinge der o-Nitrosobenzoësäure. Die Reaktion läßt sich sowohl mit den trockenen als auch mit den aufgelösten Aldehyden durchführen. Nimmt man Alkohol als Lösungsmittel, so wird die Nitrososäure zu Estern der Azoxysäuren reduziert (vgl. S. 179).

Die Umlagerung verläuft im Sinne folgender Gleichungen:

$$C_6H_4(CHO)(NO_2) \rightarrow C_6H_4(COOH)(NO)$$ [28]

(Benzolring mit CHO und NO_2 in o-Stellung → Benzolring mit COOH und NO in o-Stellung)

o-Nitro-benzaldehyd → o-Nitroso-benzoesäure;

$$C_6H_3J(CHO)(NO_2) \rightarrow C_6H_3J(COOH)(NO)$$ [28]

(Benzolring mit CHO, NO_2 und J → Benzolring mit COOH, NO und J)

2-Nitro-4-jod-benzaldehyd → 2-Nitroso-4-jod-benzoesäure;

$$C_6H_2(:O_2CH_2)(CHO)(NO_2) \rightarrow C_6H_2(:O_2CH_2)(COOH)(NO)$$ [29]

o-Nitro-piperonal → o-Nitroso-piperonylsäure;

$$C_6H_3[1]CHO[2]NO_2[4]NO_2 \rightarrow C_6H_3[1]COOH[2]NO[4]NO_2$$ [30]

o-p-Dinitrobenzaldehyd → o-Nitroso-p-nitrobenzoësäure.

Meta- und Paranitroaldehyde liefern keine faßbaren Produkte.

Dieselbe Umlagerung wie die Aldehyde erleiden auch die ihnen entsprechenden Imido-, bzw. Benzylidenderivate:

$$\underset{\text{o-Nitro-benzyliden-anilin}}{C_6H_4(CH:N\cdot C_6H_5)(NO_2)} \rightarrow \underset{\text{o-Nitroso-benzanilid.}}{C_6H_4(CONH\cdot C_6H_5)(NO)}$$ [31]

Man kann die angeführten Umlagerungen auch als itramolekulare Oxydation deuten, indem die stark oxydierende Nitrogruppe auf die oxydationsfähige Aldehydgruppe ihren Sauerstoff überträgt.

Aber nicht nur Substanzen, die in Orthostellung zur Nitrogruppe eine ungesättigte Kette haben, sind lichtempfindlich, sondern auch solche mit gesättigten Ketten werden im Licht stark verändert, was für eine Reihe derselben nachgewiesen worden ist.[32]

Eine äußerst tiefgreifende Zersetzung erleidet das Benzyliden-o-nitro-acetophenon, welches sich in ätherischer Lösung in Indigo verwandelt[33]:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5\\ \diagdown NO_2\end{matrix} =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C=C\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C_6H_4 + 2\,C_6H_5COOH.$$

Wenn auch diese Reaktion nicht zu den Isomerisationen zu zählen ist, so war es doch zweckmäßig sie an dieser Stelle zu besprechen, weil die voranstehenden Umlagerungen sie einigermaßen erklären.

Während bei den oben angeführten Umlagerungen die chemischen Eigenschaften der Substanzen sich durchaus ändern, bleiben sie bei anderen Isomerisationen innerhalb gewisser Grenzen erhalten, während die physikalischen Eigenschaften bedeutende Veränderungen erleiden.

Es handelt sich in allen bisher untersuchten Fällen um Substanzen, deren Formel eine Äthylenbindung auf-

weist. Man kann dementsprechend diese Isomerie in der stereochemischen Bezeichnungsweise als Cis-trans-Isomerie deuten. Stets wird die cis-cis-Form in die cis-trans-Form übergeführt. Spuren von Jod oder Brom beschleunigen die Reaktion.»[34]

«Geradezu überraschend gestaltet sich die Umlagerung durch die kombinierte Wirkung des Jods und des Sonnenlichtes bei der Allo-cinnamyliden-essigsäure. Hier ging die Allosäure (0,6 g), welche mit 0,1 g Jod in 12 ccm Benzol gelöst war (nahezu kalt gesättigte Lösung), im Mai zur Mittagszeit in direktes Sonnenlicht gesetzt, in einer Minute in einen Kristallbrei der umgelagerten Säure (F. P. 165°) über, von der 0,55 g (92 %) direkt ausgeschieden waren, während der Rest sich gleichfalls umgewandelt in Lösung vorfand. Aber auch weit kleinere Mengen Jod erfüllen den Zweck, wenn auch etwas langsamer, sehr gut. Bei einem derartigen Versuch, bei welchem nur 3 % der Allocinnamylidenessigsäure an Jod zur Verwendung kamen, fand die Umlagerung nach drei Minuten statt und ergab eine direkte Ausscheidung von 80 % der umgelagerten Säure, während zugleich die in Lösung befindliche Säure so gut wie umgelagert war. Die geringe hier benutzte Jodmenge weist deutlich darauf hin, daß der Prozeß, wie es auch die obigen Gleichungen verlangen, zu den sogenannten katalytischen gehört.»

Zur Beschreibung solcher Umwandlungen mögen folgende Gleichungen dienen:

$$\begin{array}{ccc} HCCOOH & \xrightarrow{Br} & HC\cdot COOH \\ \vdots & & \vdots \\ CH_3CH & & HC\cdot CH_3 \end{array}$$ [35]

Isocrotonsäure — Crotonsäure;

$$\begin{array}{ccc} HC\cdot COOH & \xrightarrow{Br} & HC\cdot COOH \\ \vdots & & \vdots \\ HC\cdot COOH & & HOOC\cdot CH \end{array}$$ [35]

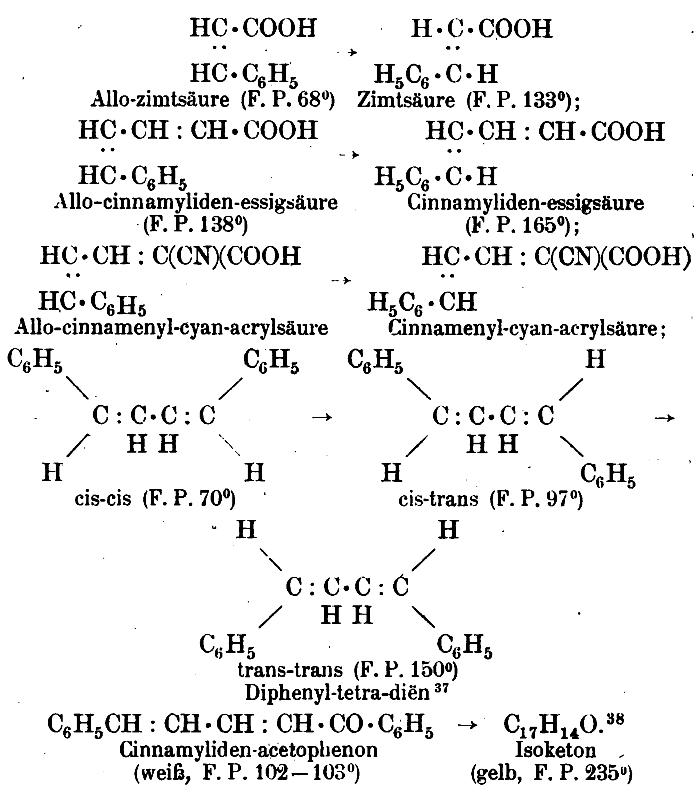
Maleïnsäure (F. P. 130) — Fumarsäure (K. P. 200°);

$$\begin{array}{ccc} HOOC\cdot C\cdot CH_3 & \xrightarrow{Br} & HOOC\cdot C\cdot CH_3 \\ \vdots & & \vdots \\ HC\cdot CH_3 & & H_3C\cdot CH \end{array}$$ [36]

Angelikasäure (F. P. 45°) — Tiglinsäure (F. P. 64,5°);

$$\begin{array}{ccc} HC\cdot COOH & \longrightarrow & HC\cdot COOH \\ \vdots & & \vdots \\ HC\cdot C_4H_3O & & OH_3C_4CH \end{array}$$ [36]

Allo-furfuracrylsäure (F. P. 103°) — Furfuracrylsäure (F. P. 141°);



Durch das Licht werden aber nicht nur reine Kohlenstoffverbindungen in stereoisomere Formen übergeführt, sondern auch stickstoffhaltige Substanzen erleiden dieselbe Umlagerung, indem die Anti- in die Synverbindung verwandelt wird:

$$\begin{array}{c} C_6H_4(NO_2)CH \\ \ddot{}\\ HO\cdot N \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_4(NO_2)CH \\ \ddot{} \\ NOH \end{array}$$ [39]

Anti-o-nitro-benzaldoxim Syn-o-nitro-benzaldoxim.

Die oben genannten Reaktionen verlaufen so, daß das niedriger schmelzende, labile, Isomere in die höher schmelzende stabile Form verwandelt wird. Wir haben es also mit exothermischen[40] Vorgängen zu tun, die prinzipiell von zahlreichen ähnlichen rein chemischen nicht

verschieden sind. Während es aber mit Hilfe rein chemischer Methoden nicht gelingt, die stabile Form ohne Hilfsreaktionen direkt in die labile zurückzuwandeln, läßt sich diese Umlagerung durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht leicht bewerkstelligen. Meistens tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Das Sonnenlicht scheint also die exothermische, das ultraviolette Licht dagegen die endothermische Reaktion zu begünstigen. Wir haben also eine Umwandlung von strahlender Energie in chemische vor uns und eine Aufspeicherung der letzteren. Ob nun alle oben erwähnten, im Sonnenlicht ausgeführten exothermischen Umlagerungen durch ultraviolette Strahlen umgekehrt werden können, ist noch nicht geprüft worden.

Genau untersucht ist die Umwandlung der stabilen in die labile Form bei Derivaten der Cumar- und der Cumarinsäure. Ebenso wie Cumarsäure in Cumarin, das Lakton der Cumarinsäure, übergeht,

$$\begin{array}{lcl} HO\cdot C_6H_4\cdot CH & & HC\cdot C_6H_4 \\ \quad\quad\quad\quad\ \ \ddot{} & \rightarrow & \ \ddot{}\quad\ \diagdown \\ \quad\quad\quad\ HC\cdot COOH & & HC\cdot COO \end{array}$$

so kann man Alkyl-, Azidyl-, Nitro-, Halogenderivate usw. der Cumarsäure mehr oder weniger vollständig in Abkömmlinge der Cumarinsäure überführen.

Aber auch Fumarsäure und eine Anzahl ihrer Derivate lassen sich in die labile Form verwandeln. In alkoholischer Lösung gehen etwa 30 % Fumarsäure in Maleïnsäure und 50 % Bromfumarsäure in Brommaleïnsäure über.

(α-)o-Oxydiphenyl-bromäthylen liefert leicht die labile Form:

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot OH & & C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ \quad\quad\ \ \ddot{} & \rightarrow & \quad\quad\ \ \ddot{} \\ \quad\ Br\cdot C\cdot H & & \quad\ H\cdot C\cdot Br. \end{array}$$

Trans-Dibenzoyl-äthylen geht in die labile cis-Form über.[41]

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5\cdot CO\cdot CH & & HC\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad \ddot{} & \rightarrow & \ \ddot{} \\ \quad\quad\quad\ HC\cdot CO\cdot C_6H_5 & & HC\cdot CO\cdot C_6H_5. \end{array}$$

Zimtsäure verwandelt sich in die niedrigst schmelzende (42 °), energiereichste Säure, die durch Impfen in die stabileren Modifikationen zurückverwandelt werden kann.

Gelbes Diphenyl-okta-tetren (F. P. 225°)

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$

geht in ein weißes Isomeres (F. P. 124°) über.

Auch stabile α-Ketoxime lagern sich in die niedriger schmelzenden β-Oxime um. Ausgeführt wurde diese Reaktion bei dem α-Tolyl-phenyl-ketoxim und dem α-Anisyl-phenyl-ketoxim.

Im allgemeinen kann man den Satz aufstellen: Stereoisomere der Äthylenreihe (cis-trans-Isomere) wandeln sich unter dem Einflusse der strahlenden Energie ineinander um. Es bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, bei dem je nach der Art der einwirkenden Strahlen die labile oder die stabile Form begünstigt wird.[42]

Phototropie.

Zu den charakteristischsten Lichtreaktionen sind die Erscheinungen zu rechnen, die man unter dem Namen «Phototropie»[43] zusammenfaßt. Man versteht darunter eine Photoisomerisation, die völlig umkehrbar ist, und zwar so, daß sich im Dunkeln der Anfangszustand wieder einstellt. Da die Lichtformen ihrer Unbeständigkeit wegen mit Hilfe der gewöhnlichen chemischen und physikalischen Methoden nicht untersucht werden können, so ist es schwer, ihre Konstitution zu ermitteln.

Man ist aber berechtigt anzunehmen, daß die Umwandlung der Phototropen ineinander in ähnlicher Weise formuliert werden kann wie die der anderen Isomeren. Tatsächlich handelt es sich in allen bisher untersuchten Fällen um Substanzen, deren Formeln doppelte Bindungen aufweisen, so daß sowohl strukturchemische als auch stereochemische Deutungen der Umwandlungen möglich sind. Die Doppelbindung kann sich sowohl zwischen zwei Kohlenstoffsymbolen als auch zwischen einem Stickstoff- und einem Kohlenstoffsymbol befinden.

In mehr oder weniger hohem Grade phototrop ist die Reihe der als Fulgide[44] bezeichneten Abkömmlinge der Bernsteinsäure, denen die allgemeine Formel

$$\begin{array}{l} \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C = C - CO \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad > O \\ \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix} > C = C - CO \end{array}$$

zukommt, in welcher $R_1 - R_4$ Radikale aliphatischer oder aromatischer Natur bedeuten.

Die Farbenänderung dieser oft sehr lebhaft gelb, orange, rot, braun, violett gefärbten Stoffe ist äußerst intensiv. Bei einigen derselben bilden sich neben der Lichtform auch beständige Isomere, die im Dunkeln nicht zurückverwandelt werden können. Bei mehr als fünfzig solcher Fulgide ist die Phototropie schon festgestellt worden, ohne daß die Anzahl der möglichen Kombinationen damit erschöpft wäre.

Eine zahlreiche Klasse von Verbindungen, die der Hydrazone, zeigt auch in vielen Fällen Phototropie.[45] Aus einigen Gesetzmäßigkeiten, die an Hydrazonen aromatischer Aldehyde aufgefunden worden sind, könnte man schließen, daß es sich bei diesen Umwandlungen um Strukturisomerisation handele. Die Phototropie bleibt nämlich aus, wenn die Orthostellung eines der beiden Benzolkerne substituiert ist. Es wird also weder das Phenylhydrazon eines o-substituierten Benzaldehyds noch irgendein Tolylhydrazon durch das Licht verändert.

Nicht phototropisch sind also Stoffe von der Zusammensetzung:

(x)⟨C₆H₄⟩ NHN : CH ⟨C₆H₅⟩ oder ⟨C₆H₅⟩ NHN : CH ⟨C₆H₄⟩(x),

wenn x einen Substituenten bedeutet, während die diesen Substanzen entsprechenden m- und p-Verbindungen mehr oder weniger lichtempfindlich sind.[46]

Für die Osazone der Benzilreihe gelten aber diese Regeln nicht, da alle bisher untersuchten Osazone von der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5C : N \cdot NH \cdot R \\ \cdot \\ C_6H_5C : N \cdot NH \cdot R \end{array}$$

sich phototropisch umwandeln.[47]

Nicht nur Hydrazone aromatischer, sondern auch aliphatischer Carbonylverbindungen sind dieser Umwandlung fähig, was durch die Phototropie des Dimethyloxalessigester-phenylhydrazons dargetan wird:

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot OOC\cdot C = N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5\cdot OOC\cdot C = (CH_3)_2. \end{array}$$ [48]

Die den Hydrazonen ähnlich konstituierten *Schiff*schen Basen[49] sind auch teils phototropisch teils lichtbeständig. Als phototrop sind erkannt worden:

Salical-m-toluidin $HO\cdot C_6H_4\cdot CH : N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$,
Salical-o-4-xylidin $HO\cdot C_6H_4\cdot CH : N\cdot C_6H_3 : (CH_3)_2$,
Salical-o-chloranilin $HO\cdot C_6H_4\cdot CH : N\cdot C_6H_4\cdot Cl$,
Salical-p-aminobenzoësäure $HO\cdot C_6H_4\cdot CH : N\cdot C_6H_4\cdot COOH$.

Wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Alkyl ersetzt, so verschwindet die Phototropie.

Außer den Substanzen, die zu den oben genannten großen Verbindungsklassen gehören, sind einige Stoffe von ganz abweichender Konstitution aufgefunden worden, die dasselbe Verhalten zeigen. Man kann daraus schließen, daß die Phototropie eine viel verbreitetere Erscheinung ist, als man bisher anzunehmen geneigt war. Es sei beispielsweise hingewiesen auf die Phototropie des Tetraphenyl-dihydro-triazins,

NH
$C_6H_5\cdot C$ ⁄ ∖ $C : (C_6H_5)_2$
‖ |
N ∖ ⁄⁄ N [50]
C
•
C_6H_5

des Chino-chinolin-chlorhydrats,

N N — oder — N N [51]

des α-, β-Tetrachlor-α-ketonaphtalins,

CCl_2
CCl
‖
CCl[52]
CO

und des Dibenzylamin-benzils.[53]

Beimengungen fremder nicht phototroper Bestandteile haben auch einigen Einfluß auf das Verhalten phototroper Substanzen. Es hat sich gezeigt, daß alle Stoffe, die mit phototropen feste Lösungen bilden, deren Phototropie positiv oder negativ beeinflussen, während nicht mit ihnen mischbare sich indifferent verhalten.[54]

§ 5.

Photooxydation und -reduktion.

Oxydationsreaktionen, die unter der Einwirkung des Lichtes verlaufen, sind so häufig vorkommende Erscheinungen, daß sie schon sehr früh die Aufmerksamkeit der Forscher erregt haben. Sie sind besonders augenfällig, weil das wichtigste Oxydationsmittel, der Sauerstoff überall dort vorhanden ist, wo Lichtstrahlen wirken. Man versteht unter Oxydation im weitesten Sinne nicht nur die Vereinigung einer Substanz mit Sauerstoff, sondern auch mit anderen Elementen, z. B. den Halogenen, die dem Sauerstoff analog reagieren. Aber auch die Entziehung von Wasserstoff, das Dehydrieren, durch Sauerstoff und verwandte Elemente und schließlich das Ersetzen von Wasserstoff durch sie, die Substitution, kann man zu den Oxydationsreaktionen rechnen. Andererseits zählt man zu den Reduktionserscheinungen die Addition von Wasserstoff, die Entziehung von Sauerstoff und Halogenen und schließlich die Substitution dieser Elemente durch Wasserstoff.

Eine große Anzahl solcher Vorgänge werden durch das Licht ermöglicht oder gefördert. Einige haben in der Reproduktionstechnik und in der Aktinometrie Anwendung gefunden, einige sind für die Beurteilung zahlreicher Erscheinungen im täglichen Leben, z. B. das Ausbleichen von Farben, das Trocknen von Ölen und Harzen von größter Wichtigkeit.

Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die in Betracht kommenden Vorgänge einzuteilen in Oxydationswirkungen von Elementen und solche von Verbindungen. Im letzteren Fall geht mit der Oxydation stets die Reduktion des Oxydationsmittels Hand in Hand.

Oxydationswirkung der Elemente.

Von elementaren Oxydationsmitteln kommen Sauerstoff und die Halogene, besonders Chlor und Brom, fast ausschließlich in Betracht.

Der Sauerstoff kann in zweierlei Formen wirken, als gewöhnlicher Sauerstoff und als Ozon, in das er unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen übergeht. Im letzteren Fall besteht die Lichtwirkung größtenteils in der Bildung des Ozons, während dessen Anlagerung, besonders an organische Substanzen mit Doppelbindung auch im Dunkeln verläuft. Die weiter erfolgende Zersetzung der so entstehenden Peroxyde ist dann wieder zum Teil auf Rechnung der Lichtwirkung zu setzen.

Es ist aber auch eine ziemlich beträchtliche Anzahl von Fällen bekannt, in denen die Oxydation in einer Anlagerung von Sauerstoff besteht. Häufig sind diese Reaktionen umkehrbar, so daß sich ein «Lichtgleichgewicht» einstellt, das von dem «Dunkelgleichgewicht» abweichen kann.[1] Zu diesen umkehrbaren Photooxydationen gehört die Vereinigung von Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser[2], mit Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd[2], mit Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd.[3]

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O,$$
$$2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2,$$
$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3.$$

Dagegen hat man die Umkehrbarkeit anderer Additionsreaktionen, z. B. die Vereinigung von Sauerstoff mit Bleioxyd zu Mennige, mit Bleisulfid zu Sulfat[4], mit Stannosalzen zu Stannisalzen[5] noch nicht feststellen können:

$$6\,PbO + O_2 = 2\,Pb_3O_4,$$
$$PbS + 2\,O_2 = PbSO_4,$$
$$2\,SnBr_2 + O_2 = 2\,SnOBr_2.$$

Auch Umsetzungsreaktionen mit Sauerstoff sind aufgefunden worden. Chlorwasserstoff z. B. wird durch Sauerstoff im Licht zu Wasser und Chlor oxydiert (Deacon-Prozeß).

$$4\,HCl + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + 2\,Cl_2.$$ [6]

Wenn Sauerstoff auf organische Verbindungen einwirkt, so kann man manchmal einfache Anlagerung,

häufig dagegen tiefgreifende Spaltungen und Zersetzungen beobachten. Man faßt diese Reaktionen unter dem Sammelnamen «Autoxydation»[7] zusammen. Die Autoxydation im Licht ist eine so verbreitete Erscheinung, daß man bei photochemischen Untersuchungen, bei welchen sie vermieden werden soll, sorgsam den Luftzutritt verhindern muß.[8]

Bei niederen Kohlenstoffverbindungen geht die Oxydation bis zur Bildung von Wasser und Kohlendioxyd, das sich mit Kohlenoxyd ins Gleichgewicht stellt. Da aber Kohlenoxyd sich mit Wasser zu Ameisensäure vereinigt, so sind diese vier Stoffe stets nebeneinander zu bemerken:

$$\underset{\text{Acetylen}}{2\,C_2H_2} + 5\,O_2 = 4\,CO_2 + 2\,H_2O,$$

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2,$$

$$HCOOH \rightleftarrows CO + H_2O.$$

Dasselbe gilt für die Oxydation von Äthylen:

$$C_2H_4 + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Cyan liefert Kohlendioxyd und Stickstoff:

$$C_2N_2 + 2\,O_2 = 2\,CO_2 + N_2.$$ [9]

Bei höheren Kohlenstoffverbindungen geht die Autoxydation viel weniger weit. So werden Leukobasen der Triphenyl-methanreihe zu den Farbstoffen oxydiert.[10] Die Reaktion verläuft so glatt, daß man sie zur Herstellung farbiger Lichtbilder verwenden kann.[11]

Aromatische Kohlenwasserstoffe mit ungesättigter Seitenkette wie Stilben

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$$ [12]

und Diphenyl-okta-tetren

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH$$

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH$$ [13]

spalten Benzaldehyd ab, Ketone mit ringförmiger Kette werden aufgespalten:

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c}
H_3C\cdot CH\cdot CH_3 \\
\cdot \\
CH \\
H_2C \diagup \diagdown CO \\
| \quad\quad | \\
H_2C \diagdown \diagup CH_2 \\
CH \\
\cdot \\
CH_3
\end{array}
& + O_2 = &
\begin{array}{c}
H_3C\cdot CH\cdot CH_3 \\
\cdot \\
CO \\
H_2C \diagup \quad COOH \\
| \quad\quad | \\
H_2C \diagdown \diagup CH_2. \\
CH \\
\cdot \\
CH_3
\end{array}
\end{array}
$$
[14]

Da bisher derartige Reaktionen noch nicht systematisch untersucht sind, so kann man für sie noch keine allgemeinen Regeln aufstellen. Jedenfalls wäre es von Interesse, festzustellen, ob es sich um Sauerstoff- oder um Ozonwirkungen handelt.

Der Ozonbildung an die Seite zu stellen ist das Entstehen von Wasserstoffsuperoxyd bei der Autoxydation wässriger Lösungen von Säuren, Alkoholen und Äthern und auch mancher dieser Stoffe im wasserfreien Zustande. Nachgewiesen wurde dieser Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Äthyläther[15], Amylalkohol[16] und besonders auf eine wässrige Lösung von Oxalsäure.[17]

Die Photooxydation der Oxalsäure ist deshalb von großer Wichtigkeit, weil Lösungen dieser Säure in der Maßanalyse verwandt werden, und man die Bedingungen kennen muß, unter denen sie sich zersetzen. Dahin zielende Untersuchungen haben gezeigt, daß die Lösungen beständig sind, wenn man sie gegen die Einwirkung des Lichtes schützt, und wenn man sie sterilisiert, um das Wachstum von Schimmelpilzen, die auch im Dunkeln gedeihen, zu verhindern.[18] Diesen Schutz erreicht man durch Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure. Im Lichte[19] dagegen bei Luftzutritt wird die Säure zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert:

$$2\,C_2O_4H_2 + O_2 = 4\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Da bei dieser Reaktion auch Wasserstoffsuperoxyd auftritt, so gibt die oben angegebene Gleichung den Sachverhalt nicht vollständig wieder, weshalb die Kombination zweier Gleichungen in folgender Form geboten erscheint:

$$
\begin{aligned}
C_2O_4H_2 + O_2 &= 2\,CO_2 + H_2O_2, \\
C_2O_4H_2 + H_2O_2 &= 2\,CO_2 + 2\,H_2O.
\end{aligned}
$$

Oxydationswirkungen der Halogene.

Ähnlich wie die Einwirkung des Sauerstoffs verläuft auch die der Halogene im Licht äußerst lebhaft. Wie man schon aus der chemischen Verschiedenheit von Chlor, Brom und Jod schließen kann, wird die Reaktion, je nach dem Halogen, das man verwendet, einen verschiedenartigen Verlauf nehmen. Chlor wirkt z. B. auf Wasserstoff explosionsartig ein unter Bildung von Chlorwasserstoff[20], Brom[21] oxydiert Wasserstoff erst bei höherer Temperatur, während Jod fast gar nicht einwirkt. Die drei Reaktionen sind umkehrbar. Während aber die Zersetzung des Chlorwasserstoffs nur im ultravioletten Lichte bis zu geringem Betrage vor sich geht[22], verläuft diejenige des Jodwasserstoffs auch im Sonnenlicht fast vollständig.[23] Die Gleichgewichtskonstante hat also je nach der Natur des Halogens einen völlig anderen Wert:

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl,$$
$$H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2HBr,$$
$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ.$$

Ähnlich lagert sich Chlor an Kohlenoxyd in umkehrbarer Reaktion an, während die Addition an Benzol nur in einer Richtung verläuft:

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2\ ^{24},$$
$$C_6H_6 + 3Cl_2 = C_6H_6Cl_6.\ ^{25}$$

Die Halogene lagern sich aber nicht nur an, sondern sie wirken auch in mannigfacher Weise substituierend, indem sie z. B. Wasser tiefgreifend zersetzen:

$$2Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows 4HCl + O_2\ ^{26},$$
$$2Br_2 + 2H_2O \rightleftarrows 4HBr + O_2\ ^{27},$$
$$4J + 2H_2O \rightleftarrows 4HJ + O_2.\ ^{28}$$

Auch diese umkehrbare Reaktion verläuft bei Anwendung von Chlor fast vollständig unter Bildung, bei Anwendung von Jod unter Zersetzung des Halogenwasserstoffs.[29]

Wasser wird durch Chlor auch im Dunkeln langsam zerlegt[30]; dann aber entsteht zunächst unterchlorige Säure, die entweder in Chlorwasserstoff und Sauerstoff oder in Chlorwasserstoff und Chlorat zerlegt wird[31]:

$$H_2O + Cl_2 = HCl + HClO,$$
$$2\,HClO = 2\,HCl + O_2,$$
$$3\,HClO = 2\,HCl + HClO_3.$$

Auf Kohlenwasserstoffe wirkt Halogen in sehr wechselnder Weise ein. Manchmal lagert es sich an, manchmal substituiert es Wasserstoff, manchmal oxydiert es ihn weg. Manche Reaktionen dieser Art verlaufen auch im Dunkeln, werden aber durch das Licht beschleunigt. Manchmal gehen zwei Vorgänge nebeneinander her, von denen der eine im Dunkeln, der andere im Licht überwiegt, wie es besonders bei Benzolderivaten der Fall ist.

Während aliphatische Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_nH_{2n} schon in der Dunkelheit von Chlor angegriffen werden, bedarf es zur Reaktion mit Alkinen (C_nH_{2n-2}) und Alkanen (C_nH_{2n+2}) der Lichtstrahlen.[32] Aber diese Prozesse können im direkten Sonnenlicht sogar anders verlaufen als im zerstreuten Tageslicht. Während nämlich im letzteren Methan stufenweise zu Tetrachlorkohlenstoff chloriert wird, zerfällt es bei intensiver Bestrahlung unter Abscheidung von Kohlenstoff[33]:

$$CH_4 + Cl_2 = HCl + CH_3Cl \text{ usw.}$$
$$HCCl_3 + Cl_2 = HCl + CCl_4$$
$$CH_4 + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + C.$$

Da nun gesättigte Kohlenwasserstoffe durchweg weniger reaktionsfähig sind als ihre sauerstoffhaltigen Derivate, so kann man vermuten, daß auch diese im Sonnenlicht lebhaft chloriert werden. Tatsächlich sind solche Photochlorierungen bekannt.

Formaldehyd wird zu Kohlenoxyd und Phosgen chloriert[34]:

$$HCOH + Cl_2 = CO + 2\,HCl;\; CO + Cl_2 = COCl_2.$$

Essigsäure und ihre Homologen liefern der Reihe nach Mono-Di- und Trichlor-derivate:

$$CH_3 \cdot COOH + Cl_2 = HCl + CH_2Cl \cdot COOH \text{ usw.}$$ [35]

Chloriert man fettaromatische Kohlenwasserstoffe, so tritt im Licht das Chlor stets in die Seitenkette[36]:

$$C_6H_5 \cdot C_2H_5 + Cl_2 = C_6H_5 \cdot C_2H_4Cl + HCl,$$
Äthylbenzol

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl + HCl.$$
Acetophenon

Während Substitution der Ortho- und der Parastellung ohne Einfluß auf die Halogenierbarkeit ist, wird diese durch Seitenketten in der Metastellung behindert. So läßt sich Mesitylen weniger leicht bromieren als m. Xylol, und dieses schwieriger als Toluol.

Die den Benzolderivaten so erstaunlich ähnlichen Thiophenabkömmlinge verhalten sich Brom gegenüber anders als jene, indem das Brom nicht in die Seitenkette, sondern in den Kern eintritt.[37]

Alkohole und Oxysäuren werden durch Brom leicht zu Aldehyden und Aldehydosäuren oxydiert[38], welch letztere unter Kohlensäureabgabe weiter zu Aldehyden zerfallen.[39]

Oxydationswirkung anorganischer Oxydationsmittel.

Als anorganische Oxydationsmittel kommen bei der Photooxydation Metallsalze höherer Oxydationsstufen und sauerstoffreiche Säuren in Betracht. Während die ersteren nur dehydrieren, d. i. Wasserstoff entziehen, wirken die anderen auch unter Umständen oxydierend, d. i. Sauerstoff übertragend. Manchmal sind auch beide Wirkungen kombiniert, wie bei Anwendung von Ferrinitrat.

Als äußerst kräftige Oxydationsmittel haben sich die Oxydsalze der Edelmetalle[40], außerdem des Eisens, Mangans und Kobalts erwiesen, die alle während der Reaktion zu Salzen niederer Verbindungsstufen, manche sogar zu Metall reduziert werden.

Eingehend untersucht sind die Oxydationswirkungen der Quecksilber- und der Eisensalze, besonders der Chloride.

Sublimat wird von Alkoholen, Äther, organischen Säuren usw. zu Mercurochlorid reduziert[41]:

$$2\,HgCl_2 + C_2H_5OH = Hg_2Cl_2 + C_2H_4O + 2\,HCl,$$
Alkohol

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4H_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,HCl.$$
Oxalsäure

Noch viel lichtempfindlicher als die saure Oxalatlösung ist eine neutrale Lösung von Sublimat und Ammoniumoxalat, die deshalb zur Messung der Lichtintensität in der Aktinometrie Verwendung findet[42]:

$$2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2 + 2CO_2 + 2NH_4Cl.$$

Spuren von Eisensalzen, die den käuflichen Substanzen stets anhaften, wirken als Katalysator bei dieser Reaktion, die in einer eisenfreien Lösung nicht stattfindet.

Daß Mischungen von Eisenchlorid mit organischen Substanzen sehr lichtempfindlich sind, ist eine altbekannte Tatsache.[43] Stets bildet sich das Chlorür, Chlorwasserstoff und das organische Oxydationsprodukt. Besonders leicht oxydiert werden hydroxylhaltige Substanzen, wie Alkohole und Oxysäuren, außerdem Äther, Oxalsäure und Ameisensäure, während die Fettsäuren von der Essigsäure aufwärts in Glasgefäßen vom Sonnenlicht nicht angegriffen werden.[44]

Alkohole werden zu Aldehyden dehydriert:

$$C_2H_5OH + Fe_2Cl_6 = C_2H_4O + 2FeCl_2 + 2HCl,$$

feuchter Äther scheint wie Alkohol zu wirken:

$$C_2H_5OC_2H_5 + H_2O + 2Fe_2Cl_6 = 2C_2H_4O + 4FeCl_2 + 4HCl,$$

während ganz trockener in etwas anderer Weise zersetzt wird.[45]

Aus Oxysäuren entstehen Aldehydo-oder Ketosäuren, die leicht Kohlendioxyd abspalten und in Aldehyde und Ketone übergehen (vgl. S. 151):

$$\underset{\text{Mandelsäure}}{C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot COOH} + Fe_2Cl_6 =$$

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5\cdot CHO} + CO_2 + 2FeCl_2 + 2HCl,$$

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH_3\cdot CH(OH)\cdot COOH} + Fe_2Cl_6 =$$

$$\underset{\text{Azetaldehyd}}{CH_3\cdot CHO} + CO_2 + 2FeCl_2 + 2HCl.$$

In ähnlicher Weise wird Weinsäure zu Glyoxal und Formaldehyd, Äpfelsäure zu Azetaldehyd, Zitronensäure zu Azeton, Phenylmilchsäure zu Azetophenon oxydiert.[46]

Diese Reaktionen sind deshalb von besonderem Interesse, weil sie eine chemische Erklärung für das Verschwinden der Säure und das Auftreten von Zucker beim Reifen der Früchte liefert. In dem Maße als die Säure oxydiert wird, treten Aldehyde und Ketone als Bausteine von Zuckerarten auf, die unter Mitwirkung geeigneter Katalysatoren, die sich in den Pflanzen vorfinden, gebildet werden.

Den Eisensalzen analog wirken die Uranylsalze, die zu Uransalzen reduziert werden.[47]

Die Salze mancher Metalle, die in mehreren Oxydationsstufen bestehen können, wirken als Sauerstoffüberträger, und gestalten so die Reaktion zu einer pseudoreversiblen[48]:

$$2\,C_2H_5OH + 2\,Fe_2Cl_6 + O_2 = 2\,C_2H_4O + 2\,H_2O + 2\,F_2Cl_6.$$

Während Eisenchlorid nur Wasserstoff entzieht, vermögen andere Salze des Eisens, wie Sulfat und Nitrat, auch Sauerstoff zu übertragen. Benzoësäure z. B. wird in reichlichen Mengen durch Ferrisulfat zu Salizylsäure[49] oxydiert:

$$2C_6H_5COOH + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + SO_2 + 2C_6H_4(OH)COOH.$$

Die Oxydation mit Hilfe des Nitrats vollzieht sich am besten in salpetersaurer Lösung, so daß Ferrinitrat immer neu gebildet werden kann.

Zu den oxydierenden Salzen anorganischer Säuren gehören die Molybdate, Wolframate, Vanadate und besonders die Chromate[50], die alle zu niederen Oxyden reduziert werden:

$$K_2Cr_2O_7 + C_2H_5OH = K_2CrO_4 + CrO_2 + H_2O + C_2H_4O.$$

Diese Reaktion ist für die Technik von eminenter Bedeutung, da auf ihr eine Anzahl photochemischer Reproduktionsverfahren beruht, welche die Tatsache benutzen, daß mit Bichromat getränkte Gelatine, Dextrin, Eiweiß, Fischleim im Licht ihre Löslichkeit in Wasser, Gummi, Zucker usw. ihre Klebrigkeit verlieren.

Eine eigenartige praktische Verwendung[51] hat seinerzeit die Fähigkeit des Lichtes gefunden, Chromatleim in Wasser unlöslich zu machen. Als im deutsch-französischen Kriege 1870 für die enormen Mengen von Erbs-

würsten, die bei der deutschen Armee verbraucht wurden, die Därme fehlten, nahm man statt ihrer Pergamentpapier, aus dem man mit Chromatleim eine Röhre klebte. Wenn man die geleimten Stellen dann intensiv belichtete, wurden sie so unlöslich in Wasser, daß sie selbst in kochendem Wasser nicht auseinandergingen.

Als kräftige Oxydationsmittel haben sich auch die Nitrite der Alkalien[52] erwiesen. Sie oxydieren die Alkohole zu Aldehyden unter Bildung von Hydroxamsäuren:

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3OH} + KNO_2 = \underset{\text{Formhydroxamsäure}}{HC(OH):NOK} + H_2O$$

Diese Reaktion verläuft nur im Licht, im Dunkeln bleibt das System auch beim Kochen unverändert.

Oxydationswirkung organischer Oxydationsmittel.

Zwischen den anorganischen und den organischen Oxydationsmitteln besteht in ihrer Wirkung weitgehende Übereinstimmung. Die Dehydrierung überwiegt, Sauerstoffübertragung findet nur bei sauerstoffreichen Substanzen, z. B. Nitrokörpern statt. Als wirksame Oxydationsmittel sind außer diesen die Aldehyde, Ketone und Chinone erkannt worden, die meistens zu Pinakonen und Hydrochinonen reduziert werden. Die Oxydationsreaktionen, bei denen gleichzeitig Kondensationen auftreten, sind S. 132ff. besprochen, so daß hier nur die einfacheren Vorgänge behandelt zu werden brauchen.

Chinone werden von Alkoholen zu Hydrochinonen reduziert, während die Alkohole in Aldehyde oder Ketone übergehen[53]:

$$\underset{\text{Benzochinon}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH)_2} + \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O},$$

$$C_6H_4O_2 + \underset{\text{Isopropylalkohol}}{(CH_3)_2 \cdot CHOH} = C_6H_4(OH)_2 + \underset{\text{Azeton}}{(CH_3)_2CO}.$$

Ebenso wird Thymochinon zu Thymohydrochinon reduziert. Auch einzelne Ketone werden nicht zu Pinakonen kondensiert, sondern in die ihnen entsprechenden Alkohole umgewandelt:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 + C_2H_6O =$$
Benzoin

$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 + C_2H_4O.$$
Hydrobenzoin

Aber nicht nur aromatische, sondern auch aliphatische Ketone werden durch Alkohole reduziert. Einige werden dabei in sekundäre Alkohole, andere in Pinakone verwandelt.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot OH = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 + CH_2O$$ [54]
Azeton Methylalkohol Isopropyl-alkohol Formaldehyd

$$CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH + C_2H_6O =$$
Laevulinsäure

$$CH_3 \cdot CH(OH)(CH_2)_2COOH + C_2H_4O.$$ [55]
Oxyvaleriansäure

Verwickelter ist der Reaktionsverlauf bei der Reduktion des Nitrobenzols durch Alkohole und Aldehyde[56], da eine Anzahl sekundärer Produkte gebildet werden, deren Entstehungsweise noch nicht durchweg aufgeklärt ist. Als wichtigste Reduktionsprodukte sind Phenylhydroxylamin und Anilin nebst ihren Abkömmlingen erkannt worden, während Nitrosobenzol, dessen Auftreten man erwarten konnte, nicht aufgefunden worden ist. Die Lichtreaktion verläuft demnach primär im Sinne folgender Gleichungen:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 2C_2H_5OH = C_6H_5 \cdot NHOH + 2C_2H_4O + H_2O$$
Nitrobenzol Phenyl-hydroxylamin

$$C_6H_5NO_2 + 3C_2H_5OH = C_6H_5 \cdot NH_2 + 3C_2H_4O + 2H_2O.$$
Anilin.

Das Phenylhydroxylamin lagert sich sekundär um zu p-Amido-phenol:

$$C_6H_5 \cdot NHOH \rightarrow C_6H_4[1]OH[4]NH_2.$$

Da sich in dem Reaktionsgemisch Anilin neben Aldehyden befindet, so kondensieren sich diese beiden Substanzen miteinander zu Chinolinderivaten, wenn man bei der Aufarbeitung das Gemisch mit Säure versetzt. Als Produkte der Lichtwirkung sind aber diese Basen nicht aufzufassen. Unter den mit Säure behandelten Reduktionsprodukten des Nitrobenzols findet man demnach Chinaldin:

$$C_6H_5NH_2 + 2C_2H_4O = \text{(Chinaldin: } C_6H_4 \text{ mit } CH{=}CH{-}C(CH_3){=}N \text{ Ring)} + 2H_2O + H_2,$$

aus Nitrotoluol entsteht Methylchinaldin, während Di- und Trinitrobenzole und -phenole nicht zersetzt werden.[57]

Noch reichhaltiger ist die Menge sekundärer Produkte, die bei der Oxydation aromatischer Aldehyde durch Nitrobenzol auftreten.[58] Auch bei diesen Versuchen ist kein Nitrosobenzol nachzuweisen, wohl aber Azoxybenzol und Derivate des Phenylhydroxylamins und des Anilins. Der Aldehyd wird zur Säure oxydiert, wenn er nicht synthetisch an den sekundären Reaktionen teilnimmt.

Folgende Gleichungen, die keinen Anspruch darauf erheben, den Gegenstand erschöpfend zu behandeln, sollen zeigen, in welcher Weise man sich den Verlauf der Reaktionen vorstellen kann:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{2C_6H_5NO_2} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{3C_6H_5CHO} = \underset{\text{Azoxybenzol}}{C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N \cdot N} \cdot C_6H_5} + \underset{\text{Benzöesäure}}{3C_6H_5COOH}$$

$$\underset{\text{Azoxybenzol}}{C_6H_5 \underset{\diagdown O \diagup}{N \cdot N} \cdot C_6H_5} \rightarrow \underset{\text{p-Oxy-azobenzol}}{C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH},$$

$$C_6H_5NO_2 + 2C_6H_5CHO =$$
$$\underset{\text{Benzoyl-phenyl-hydroxylamin}}{C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5} + C_6H_5COOH,$$

$$C_6H_5NO_2 + 2C_6H_5CHO = C_6H_5NO \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O$$
$$\diagdown CO \cdot C_6H_5$$
Dibenzoyl-phenyl-hydroxylamin.

Diese Hydroxyl-amin-derivate lagern sich in die ihnen entsprechenden Amidophenolderivate um:

$$C_6H_5N(OH) \cdot COC_6H_5 \rightarrow \underset{\text{Benzoyl-o-amido-phenol}}{C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot COC_6H_5},$$

$$C_6H_5 \cdot N(COC_6H_5)(OCOC_6H_5) \rightarrow \underset{\text{Dibenzoyl-p-amido-phenol.}}{C_6H_4(OCOC_6H_5)(NHCO \cdot C_6H_5)}.$$

Die Bildung von Benzanilid kann etwa folgendermaßen formuliert werden:

$$C_6H_5NO_2 + 3\,C_6H_5CHO = C_6H_5 \cdot NH \cdot COC_6H_5 + 2\,C_6H_5COOH.$$

Von allen aromatischen Aldehyden reagiert Benzaldehyd am leichtesten, Anisaldehyd steht ihm wenig nach, während die übrigen Aldehyde nur wenig reduzierende Eigenschaften aufweisen.

Daß man berechtigt ist, Nitrosobenzol als Zwischenprodukt anzunehmen, obwohl es nicht aufgefunden worden ist, geht daraus hervor, daß Nitrosoverbindungen im Licht zu Azoxyverbindungen reduziert werden können. Beispielsweise entsteht aus o-Nitrosobenzoësäure und Alkohol Azoxybenzol-dicarbonsäureester[59]:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}COOC_2H_5\\NO\end{matrix} + C_2H_5OH = C_2H_4O + H_2O +$$

$$\begin{matrix} & \diagup CO_2C_2H_5 & & C_2H_5O_2C \diagdown & \\ C_6H_4 & — N & — & N — & C_6H_4. \\ & \diagdown & O & \diagup & \end{matrix}$$

Unsere Kenntnis photochemischer Oxydationsprozesse ist noch gering. Es bedarf noch zahlreicher systematischer Forschungen, bevor selbst Reaktionen, die schon lange in der Technik erfolgreich verwandt werden, ihrem Wesen nach chemisch erklärt sein werden. Hierher gehört das Trocknen von Ölen, Fetten und Terpenen[60], das Unlöslichwerden von Harzen und Asphalt, das Ausbleichen vieler Farbstoffe. Dabei ist auch die Kenntnis, ob das Substrat, das den Farbstoff trägt, lichtempfindlich ist, unerläßlich. Denn selbst die reinsten photographischen Papiere verändern sich in intensivem Licht.[61] Hier liegt ein weites wenig bebautes Feld, auf dem die Wissenschaft der Technik hilfreich zur Seite stehen kann.

§ 6.

Photochemische Reaktionen in der Biologie der Pflanzen.

Während die Ernährung der Tiere exothermisch verläuft, indem chemisch kompliziert aufgebaute organische Verbindungen wie Fette, Kohlehydrate, Eiweißstoffe oxydiert werden, wandeln die Pflanzen in endoenergetischer

Reaktion Kohlendioxyd, Wasser und Nitrate in komplizierte Verbindungen um, wobei Sauerstoff frei wird. Die Energiequelle für diese endoenergetischen Vorgänge liefert die Sonne.

Gemeinsam ist Tieren und Pflanzen der Atmungsprozeß, der stets exothermisch verläuft und vom Lichte unabhängig ist.

Von der Assimilation des Kohlendioxyds, die mit Sicherheit als endoenergetische Lichtreaktion erkannt ist, weiß man, daß sie nur in chlorophyllhaltigen Pflanzenteilen stattfindet, daß also nur in ihnen Kohlendioxyd aufgenommen und Sauerstoff abgegeben wird, während gleichzeitig Stärke im Chloroplasten auftritt. Über den chemischen Charakter dieser Reaktion wissen wir aber noch sehr wenig.

Unter der noch keineswegs feststehenden Voraussetzung, daß bei der Assimilation für jedes aufgenommene Volumen Kohlendioxyd ein gleich großes Volumen Sauerstoff abgegeben werde[1], hat man angenommen, daß als erstes Assimilationsprodukt Formaldehyd entstehe, der sich zu Zuckern und Stärke polymerisiere[2]:

$$CO_2 + H_2O = HCOH + O_2.$$

Der Nachweis, daß wirklich Formaldehyd das erste Assimilationsprodukt ist, kann nur schwer geliefert werden. Wenn man nämlich tatsächlich diesen Stoff in Pflanzen findet[3], was noch nicht einwandfrei festgestellt ist, so kann er ebensowohl durch den Assimilationsvorgang als auch durch Oxydation und gleichzeitige Photolyse organischer Säuren entstanden sein.[4] Auf jeden Fall kann die Menge freien Formaldehyds in den Pflanzen nur äußerst klein sein, da selbst bei großen Verdünnungen Formaldehyd ein starkes Pflanzengift ist.[5] Man müßte also annehmen, daß der Aldehyd sich sofort, nachdem er entstanden ist, polymerisiert. Die Polymerisation von Formaldehyd zu Zuckerarten geht allerdings im Licht mit ziemlicher Leichtigkeit vonstatten.[6] Auf Grund dieser Tatsache kann man der Formaldehydtheorie gewisse Wahrscheinlichkeit zusprechen.

Wenn Zucker als das erste Polymerisationsprodukt des Formaldehyds anzusprechen ist, dann müssen die Pflanzen bei Abschluß gegen Kohlensäure aus Zucker

Stärke produzieren können. Diese Fähigkeit ist bei mehreren Pflanzen auch wirklich gefunden worden.[7] Hexosen und Saccharose eignen sich am besten zu dem Versuch. Den einzelnen Zuckerarten gegenüber verhalten sich nicht alle Pflanzen gleich. Während Fruktose, Saccharose und Glukose von allen verarbeitet werden, sind andere Zucker und zuckerähnliche Alkohole wie Galaktose, Mannit und Dulzit nur für diejenigen Pflanzen wirksam, in welchen sie als Reservestoffe vorhanden sind.

Die Umwandlung von Zucker in Stärke ist als biologisches Argument dafür aufzufassen, daß Zucker bei der Assimilation primär entsteht. In welcher Weise aber der photochemische Prozeß verläuft, läßt sich noch nicht sagen.

Durch ultraviolettes Licht wird ja Kohlendioxyd in Kohlenoxyd und Sauerstoff, Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, während aus Wasserstoff und Kohlenoxyd Formaldehyd entsteht:

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2$$
$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2$$
$$CO + H_2 \rightleftarrows HCOH. \quad \text{(Vgl. S. 149.)}$$

Diese Synthese des Formaldehyds liefert zwar eine Analogie zu den Assimilationserscheinungen, kann aber noch nicht als Beschreibung der dabei stattfindenden chemischen Vorgänge gelten, weil diese besonders im roten und gelben Lichte verlaufen, während ultraviolette Strahlen von untergeordneter Bedeutung sind.[8]

Von größter Wichtigkeit für die Assimilation ist der Chlorophyllfarbstoff, der als Katalysator oder Sensibilisator wirkt und als solcher an der Reaktion intermediär teilnimmt. Reaktionen, die sonst nur durch kurzwellige Strahlen ermöglicht werden, verlaufen in Gegenwart von Chlorophyll auch im roten Licht (vgl. S. 68). Die Reaktionswiderstände werden also durch die Wirkung des Sensibilisators verringert. Da Chlorophyll im Licht — und besonders im roten Teil des Spektrums — zersetzt wird, so ist es wahrscheinlich an dem photochemischen Prozeß beteiligt, bei dem es fortwährend zersetzt und neugebildet wird.

Die Geschwindigkeit der Assimilation, die als endoenergetische Reaktion[10] proportional der in der Zeitein-

heit aufgenommenen Lichtmenge verläuft, nimmt bei wachsender Lichtintensität dieser proportional zu. Da aber die Absorptionsgeschwindigkeit der Kohlensäure beschränkt ist, so ist die Assimilationsgeschwindigkeit schon bei Beleuchtungen die der Hälfte der direkten Insolation gleichkommen, konstant.

Von der auf das Blatt auftreffenden Energie wird nur ein kleiner Prozentsatz[11] — höchstens 5 % in chemische Energie verwandelt und als solche aufgespeichert. Der größte Teil geht in Wärme über und fördert durch Erhöhung der Reaktionstemperatur die gesamte Stoffwechseltätigkeit der Pflanzen.

Was wir demnach über die Assimilation wissen, ist folgendes: Kohlensäure wird in endoenergetischem Prozeß von den Pflanzen aufgenommen, wobei wahrscheinlich ein ebenso großes Volumen Sauerstoff abgegeben wird. Das erste faßbare Assimilationsprodukt ist Stärke. Versuche machen es wahrscheinlich, daß die Stärke aus primär gebildetem Zucker entsteht. Ob Formaldehyd als erstes Assimilationsprodukt angenommen werden kann, ist fraglich; jedenfalls muß er, falls er entsteht, seiner Giftigkeit wegen, sofort nach seiner Bildung umgewandelt werden.

Dieser Schwierigkeiten wegen hat man nach anderen Stoffen gesucht, die aus Kohlensäure und Wasser unter Abgabe von Sauerstoff in endoenergetischem Prozeß entstehen können und in den Pflanzen nachweisbar sind. Auf Grund solcher Betrachtungen nahm man organische Säuren[12], besonders Oxalsäure, als erstes Assimilationsprodukt an, und dachte sich den Zucker durch Reduktion dieser Säuren entstanden. Diese Anschauung hat vom chemischen Standpunkt aus zweifellos einige Berechtigung. Da sie aber mit zahlreichen physiologischen Tatsachen im Widerspruch steht, so ist sie zur Erklärung der Assimilation nicht verwendbar. Es scheint ganz im Gegenteil der Zucker zu den Säuren oxydiert zu werden, wobei der bei der Atmung aufgenommene Sauerstoff verbraucht wird.

Einen vermittelnden Standpunkt nimmt die Ansicht ein, daß Kohlendioxyd zu Oxalsäure, diese zu Ameisensäure und diese schließlich zu Formaldehyd reduziert werde, aus dem sich dann der Zucker aufbaue.[13]

Der mit der Atmung verbundene Stoffwechsel ist, wie oben erwähnt wurde, nicht an das Vorhandensein von Licht gebunden. Auch im Dunkeln wird Sauerstoff eingeatmet und Kohlendioxyd abgegeben. Zweifellos aber beschleunigt das Licht einzelne Oxydationsvorgänge, die im Dunkeln gar nicht oder nur träge verlaufen. Es ist z. B. mehrfach nachgewiesen worden, daß sich in einzelnen Pflanzen (besonders Crassulaceen) des Nachts Säuren, z. B. Äpfelsäure, aufspeichern[14], die bei Tage wieder zerstört werden. Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß die Säurebildung in diesem Fall kontinuierlich, die Zersetzung dagegen nur im Lichte vor sich geht.[15]

Ob nun die Substanzen, die man bei photochemischer Oxydation der Pflanzensäuren in Gegenwart von Eisensalzen gefunden hat, nämlich Aldehyde, besonders Formaldehyd, und Ketone, besonders Azeton, auch in den Pflanzen entstehen, und ob sie wieder zum Aufbau von Kohlehydraten verwendet werden, ist noch eine offene Frage.[16]

Von nicht geringerem Interesse als die Assimilation des Kohlenstoffs ist die des Stickstoffs in den Pflanzen. Es ist häufig vermutet worden, daß auch diese Reaktion als eine photochemische angesehen werden muß, daß also bei dem Aufbau der Eiweißstoffe, die nur in den Pflanzen gebildet werden, das Licht eine bestimmte Rolle spielt. Als Stickstoffquelle kommen bei den höheren Pflanzen nur die im Boden vorhandenen stickstoffhaltigen Salze in Betracht. Ein Teil derselben wird schon in der Wurzel zu stickstoffhaltigen organischen Substanzen verarbeitet. Ein anderer Teil gelangt in die Blätter, wo seine Umwandlung unter der Einwirkung des Lichts stattfindet. Jedenfalls wird in mit Nitratlösung getränkten Blättern an den belichteten Stellen das Nitrat schneller zerstört als an den verdunkelten. Auch findet man, daß Blätter, die im Schatten wachsen, nitratreicher sind als belichtete.

Es fragt sich nun, ob bei der photochemischen Reduktion des Nitrats stickstoffhaltige Substanzen entstehen[17], oder ob Stickstoff nicht assimiliert entweicht. Versuche haben ergeben, daß beides der Fall ist. Die Menge des entweichenden freien Stickstoffs wechselt mit der Art der Pflanze. Bei Gewächsen, die auf nitratreichem Boden vegetieren, ist sie größer als bei Sumpf-

pflanzen, denen nur wenig Salz zur Verfügung steht. In neuester Zeit ist es gelungen photochemische Reaktionen aufzudecken, bei denen unter ähnlichen Bedingungen, wie sie in den Pflanzen vorwalten, stickstoffhaltige organische Verbindungen entstehen. Damit sind die ersten Vorarbeiten geliefert, die zu einer chemischen Erklärung der Stickstoffassimilation führen können.

Zunächst hat sich gezeigt, daß Nitrite im Licht durch Aldehyde zu Salzen der entsprechenden Hydroxamsäuren reduziert werden[18]:

$$2HCHO + KNO_2 = \overset{H}{\underset{OH}{C}} : NOK + HCOOH.$$

Die nächste Aufgabe wäre nun, eine in den Pflanzen mögliche Reaktion aufzusuchen, bei welcher die Hydroxamsäuren zu Aminokörpern, den Bausteinen der Eiweißstoffe, reduziert würden.

Wenn auch die Bildung von Hydroxamsäuren durch Licht beschleunigt wird, so ist sie doch nicht daran gebunden, denn auch nach dem Behandeln von verdünnter Salpetersäure mit Aldehyden im Dunkeln ist in Gegenwart von Ferrisalz die kirschrote Färbung des hydroxamsauren Eisens erkennbar. Da aber Aldehyde erst bei der photochemischen Oxydation der Pflanzensäuren entstehen, so ist das Licht zur Bildung der Hydroxamsäuren von größter Bedeutung.

In ähnlicher Weise ist die Bildung einer anderen Gattung stickstoffhaltiger Substanzen durchgeführt worden. Bringt man Ketone und Ketosäuren, deren Formel die Gruppe $CH_3 \cdot CO \cdot R$ aufweist, mit verdünnter Salpetersäure zusammen, so bildet sich im Lichte Blausäure. Man muß zuerst eine Reduktion der Salpetersäure zu salpetriger Säure annehmen, die dann im Sinne folgender Gleichung auf die Ketone einwirkt:

$$CH_3 \cdot CO \cdot R + NO \cdot OH = R \cdot COOH + HCN + H_2O.$$

Blausäure liefern also außer Azeton alle Methylalkylketone und alle Substanzen, welche bei der Oxydation Azeton geben, wie Isopropylalkohol, Isobuttersäure, Zitronensäure usw., außerdem Brenztraubensäure, Lävulin-

säure und alle Säuren, welche durch Oxydation in diese übergehen wie Milchsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure usw.

Die so geleitete Reduktion der Salpetersäure zu Blausäure ist bei hohen Temperaturen auch im Dunkeln beobachtet worden. In der Kälte aber verläuft sie äußerst langsam, wird aber durch Licht stark beschleunigt, so daß sie zu den katalytischen Lichtreaktionen zu zählen ist.

Blausäure und Azeton wirken in wässriger Lösung weiter aufeinander ein, und es entsteht neben anderen Substanzen α-Amino-isobuttersäure[20] im Sinne der Gleichung:

$$(CH_3)_2CO + HCN + H_2O = (CH_3)_2 \cdot C(NH_2) \cdot COOH.$$

Wenn man also Zitronensäure mit Salpetersäure photochemisch oxydiert, so kann man zu dieser Säure gelangen.

Damit ist der Beweis geliefert, daß bei der Nitratassimilation im Lichte Aminoverbindungen entstehen können. Die Art der Bildung weicht stark von der gewöhnlichen ab, wie es ja bei photochemischen Reaktionen häufig beobachtet worden ist.

Daß sich bei diesem Vorgang auch Stickstoff ausscheidet[21], ist leicht erklärlich, da salpetrige Säure immer Gelegenheit hat, mit Aminosäuren, den Spaltprodukten der Eiweißstoffe, zusammenzutreffen und sie zu diazotieren.

Aus diesen Bemerkungen erkennt man, wie wenig über den Anteil bekannt ist, den die Photochemie an der Biochemie der Pflanzen hat, denn der Chemismus der Assimilationsprozesse ist nicht einmal annähernd ergründet. Ob und in welchem Grade das Licht bei den anderen Reaktionen, die im pflanzlichen Organismus vor sich gehen, beteiligt ist, läßt sich noch gar nicht sagen.

Es ist z. B. versucht worden, eine im Pflanzenreiche gewöhnliche Erscheinung, nämlich das Vorkommen optisch aktiver Substanzen, auf die Wirkung des Lichtes zurückzuführen.[22] Auf der Erde ist eine bedeutende Menge polarisierten Lichtes vorhanden, das bei der Reflexion des Sonnenlichtes an Staubteilchen und Wasserflächen entsteht. Die große Menge des vom blauen Himmel aus-

gehenden Lichtes ist polarisiert. Es wäre denkbar, daß unter dessen Einfluß Racemkörper in optisch aktive Komponenten gespalten würden.

Den direkten Beweis für eine solche Spaltung hat man noch nicht bringen können. Indirekt aber hat man Anhaltspunkte für die Möglichkeit dieser Spaltung erbracht. Da nämlich die Absorptionsmaxima zweier entgegengesetzt zirkular polarisierter Strahlen bei asymmetrischen Fehlingschen Lösungen nicht gleich groß sind und nicht an derselben Stelle liegen, so ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß diese Lichtarten die beiden Antipoden in verschiedener Weise angreifen.

Man erkennt aus diesen kurzen Andeutungen die Vielseitigkeit der Probleme, die noch zu lösen sind. Es läßt sich nicht leugnen, daß diese Untersuchungen mit großen Schwierigkeiten verbunden sind. Man darf aber hoffen, daß es der vereinten Arbeit der Chemiker und der Pflanzenphysiologen gelingen wird, Licht in dieses dunkle Gebiet hineinzubringen.

§ 7.

Chemische Wirkungen der stillen elektrischen Entladung und der „neuen Strahlen".

Wie schon in der Einleitung erörtert wurde, sind zu den photochemischen Reaktionen zweifellos auch diejenigen zu rechnen, die unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladung vor sich gehen.[1] Diese Vorgänge erinnern in vielen Stücken an die Reaktionen im ultravioletten Lichte der Quarzlampe. Die elektrische Entladung scheint aber noch intensiver zu wirken als dieses, wahrscheinlich weil sie direkt durch die Gase hindurchgeht. Vor Funkenbildung muß man sich natürlich sorgsam hüten, weil die dabei auftretende hohe Temperatur andere Reaktionen begünstigt. Fast alle gasförmigen Verbindungen erleiden im Elektrolysator tiefgehende Veränderungen, Zersetzung und Polymerisation verlaufen meist nebeneinander. Es ist äußerst schwierig, die sich dabei meist ölig und schmierig abscheidenden Produkte analysenrein herzustellen. Man kann wohl annehmen, daß zahlreiche Polymere entstehen, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften einander so ähnlich sind, daß

eine Trennung nicht leicht durchgeführt werden kann. So ist zwar in den meisten Fällen eine weitgehende Polymerisation nachgewiesen worden, aber nur selten wollte es gelingen, die chemische Natur der dabei auftretenden Stoffe zu ermitteln.

Noch komplizierter liegen die Verhältnisse, wenn man Gasgemische elektrolysiert. Dann trifft man wohl in einzelnen Fällen auf einfache Oxydations- und Reduktionserscheinungen und auf wohlbekannte Reaktionsprodukte die man leicht identifizieren kann. Wenn aber die während des Prozesses primär entstehenden Substanzen sich polymerisieren oder miteinander komplizierte Verbindungen eingehen, dann ist die Variationsmöglichkeit so groß, daß die Gemische der auftretenden Produkte in den seltensten Fällen entwirrt werden konnten. Diese Gemische erinnern an die Produkte der trockenen Destillation, bei deren Zerlegung in chemisch reine Körper man auch häufig auf die größten Schwierigkeiten stößt.

Analog den Lichtstrahlen vermag also die elektrische Entladung zur Oxydation, Reduktion, Synthese und Polymerisation Anlaß zu geben. Selten aber tritt eine dieser Reaktionen für sich allein auf. In den meisten Fällen sind mehrere miteinander verquickt, so daß eine übersichtliche Klassifikation nicht durchzuführen ist. Wir wollen uns daher mit einer summarischen Besprechung der bisher bekannten Vorgänge begnügen.

Die erste derartige Reaktion, die für die technische und die rein wissenschaftliche Chemie gleich große Bedeutung erlangt hat, ist die Polymerisation des Sauerstoffs zu Ozon, die umkehrbar verläuft im Sinne der Gleichung:

$$3\,O_2 \rightleftarrows 2\,O_3.$$

Auf die Konstruktion der zahlreichen Ozonisatoren[2] kann hier nicht näher eingegangen werden. Auch müssen wir die Anwendung des Ozons als Mittel zur Sterilisation, Oxydation, Bleiche und zur Auffindung doppelter Bindungen[3] hier übergehen, da wir uns auf die Besprechung photochemischer Vorgänge beschränken wollen.

Rein photochemisch betrachtet ist dagegen von hohem biologischem Interesse die Kondensation von Kohlensäure und Wasser zu Zuckerarten. Daß es sich dabei um Wirkungen der bei der dunklen Entladung auftretenden

ultravioletten Strahlen handelt, kann man wohl als zweifellos annehmen, da ähnliche Vorgänge auch im ultravioletten Licht der Quecksilberlampe beobachtet worden sind.[4] Zunächst zerfällt Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlendioxyd in Kohlenoxyd und Sauerstoff:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2;\ 2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2.$$

Kohlenoxyd hat also stets Gelegenheit, sich mit Wasser und auch mit Wasserstoff zu verbinden. Im ersten Fall entsteht Ameisensäure, im zweiten Formaldehyd:

$$CO + H_2O \rightleftarrows HCOOH;\ CO + H_2 \rightleftarrows HCHO.$$ [5]

Ameisensäure zerfällt entweder, ihrer Entstehungsart gemäß, in Wasser und Kohlenoxyd oder in Wasserstoff und Kohlendioxyd:

$$HCOOH \rightleftarrows CO_2 + H_2.$$ [6]

Formaldehyd polymerisiert sich zu Glykolaldehyd, der bei erneuter Polymerisation Akrose bildet:

$$2HCOH = CH_2OH \cdot CHO;\ 3CH_2OH \cdot CHO = C_6H_{12}O_6.$$

Diese Reaktionen liefern den direkten Beweis dafür, daß ultraviolette Strahlen aus Kohlensäure und Wasser, unter Benutzung des Formaldehyds als Zwischenprodukt, Kohlehydrate zu erzeugen vermögen. Ob nun auch in den Pflanzen die Reaktion in dieser Weise vor sich geht, ist damit zwar wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht bewiesen. Jedenfalls ist die Annahme berechtigt, daß geeignete Katalysatoren (Sensibilisatoren) auch im Sonnenlicht Reaktionen begünstigen werden, die ohne ihre Hilfe nur im ultravioletten Licht vonstatten gehen.

Bei all diesen Vorgängen tritt Wasserstoffsuperoxyd auf, das aber nicht als Oxydationsprodukt des Wassers, sondern des Wasserstoffs aufgefaßt werden muß:

$$H_2 + O_2 = H_2O_2.$$

Auffallend und auf den ersten Blick befremdend ist die starke dissoziierende Wirkung des Lichts auf Substanzen, die wir uns gewöhnt haben, als völlig stabil anzusehen. Tatsächlich aber treten bei hohen Temperaturen dieselben Dissoziationserscheinungen auf, während

dann allerdings die nur bei niederen Temperaturen möglichen Polymerisationen wegfallen.

Die Strahlen verschieben also ein Dunkelgleichgewicht bei niederen Temperaturen zu gunsten eines anderen.

Ähnliche Lichtreaktionen gehen nun bei fast allen vergasbaren organischen Substanzen vor sich. In den meisten Fällen laufen Dissoziation und Synthese oder Polymerisation nebeneinander her. Aldehyde spalten Kohlenoxyd, Säuren, Kohlendioxyd ab unter Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen, die Wasserstoff abgeben und sich zu höher molekularen Kohlenwasserstoffen kondensieren [7]:

$$\underset{\text{Azetaldehyd}}{CH_3CHO} \rightarrow CO + CH_4$$

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} \rightarrow CO_2 + CH_4$$

$$2CH_4 \rightarrow H_2 + C_2H_6.$$

Daß sich bei solchen Reaktionen Gleichgewichtszustände einstellen, erkennt man daran, daß sich häufig aus den Spaltungsstücken die Ausgangsverbindungen wiederherstellen lassen. Methan und Kohlenoxyd liefern z. B. Azetaldehyd zurück:

$$CH_4 + CO \rightleftarrows CH_3CHO.$$

Nachdem man erkannt hatte, in welch hohem Maße die dunkle Entladung die Dissoziation und gleichzeitig die Polymerisation organischer Substanzen fördert, konnte man auch eine Erklärung dafür geben, daß ein Gemisch von Alkohol und Wasserdampf sowohl in Kohlenhydrate als auch in höhere Fettsäuren übergeht. Folgende Gleichungen mögen die Entstehung dieser Produkte erläutern. Dabei sei hervorgehoben, daß jede einzelne Reaktion experimentell ausgeführt worden ist:

I. $\underset{\text{Alkohol}}{CH_3CH_2OH} \rightarrow CH_3CHO + H_2$

$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$

$2CO + 2H_2 \rightarrow \underset{\text{Glykolaldehyd}}{CH_2OH \cdot CHO}$

$3CH_2OH \cdot CHO = C_6H_{12}O_6$ (β-Acrose).[8]

II. $2 \cdot CH_3CHO \rightarrow CH_3CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow$
$\underset{\text{Buttersäure.}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH}$

Nicht unmöglich ist es andererseits, daß Alkohol sich direkt mit dem Kohlendioxyd, das immer auftritt, wenn Kohlenoxyd mit Wasser zusammentrifft, zu Acrose kondensiert:

$$2\,CH_3CH_2OH + 2\,CO_2 = C_6H_{12}O_6.$$

Diese Reaktion ist deshalb von großem Interesse, weil sie vielleicht geeignet ist, einen Hinweis darauf zu geben, daß die Pflanzen bei ihren Synthesen nicht darauf angewiesen sind, bei der Assimilation der Kohlensäure immer vom Formaldehyd ausgehend, zu chemisch verwickelteren Stoffen fortzuschreiten, sondern daß ihnen sehr wohl der umgekehrte Weg zur Verfügung steht. Es ist denkbar, daß sich schon vorhandene komplizierte Gebilde mit Kohlendioxyd verbinden, und daß die so entstandenen Produkte in chemisch einfachere gespalten werden.

Auch auf den Chemismus der Pflanzenatmung, die ja bekanntlich keine Lichtreaktion ist, werfen die Versuche, die man mit Strahlen der dunklen Entladung angestellt hat, einiges Licht. Zahlreiche Kohlenwasserstoffe polymerisieren sich nämlich zu Substanzen, die aus der Luft Sauerstoff aufnehmen.[9] Nicht nur aliphatische, sondern auch aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen dieses Verhalten, sowohl in reinem Zustande als auch in Gemischen miteinander und mit Kohlenoxyd. Die chemische Natur der dabei auftretenden leicht oxydierbaren Produkte ist jedoch noch nicht aufgeklärt.

Über den Mechanismus von Reaktionen, die in den von ultravioletten Strahlen stärker getroffenen höheren Luftschichten der Atmosphäre im Sonnenlicht beständig und bei Gewitterluft zeitweilig stattfinden, geben die Versuche über stille Entladung auch einige Auskunft. Aus Stickstoff und Wasser bilden sich nämlich Ammoniumsalze der salpetrigen und der Salpetersäure:

$$N_2 + 6\,H_2O = 2\,HNO_3 + 5\,H_2$$
$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$ [10]
$$N_2 + 2\,H_2O = NH_4 \cdot NO_2$$ [11]

Wahrscheinlich verläuft die Reaktion hauptsächlich im Sinne der letzten Gleichung, so daß das Nitrat durch direkte Oxydation des Nitrits entsteht. Die so in der

Luft gebildeten Salze werden durch den Regen auf den Erdboden gespült, wo sie von den Pflanzen aufgenommen werden.

Bei der direkten Bestrahlung mit ultraviolettem Licht geht die Nitrifikation nicht so glatt vonstatten. Wohl gelingt es, aus Ammoniak und Sauerstoff Ammoniumnitrit zu erhalten, bis zum Nitrat aber schreitet die Oxydation nicht fort. Man hat sogar beobachtet, daß das Nitrat unter Abgabe von Sauerstoff in Nitrit übergeht.

$$2NH_3 + 3O = NH_4NO_2 + H_2O.$$
$$2NH_4NO_3 \rightarrow 2NH_4NO_2 + O_2.$$

Ebenso erhält man aus Gemischen von Sauerstoff und stickstoffhaltigen organischen Substanzen stets Ammoniumnitrit. Die erste Stufe der Nitrifikation scheint also die Bildung von Ammoniaksalzen zu sein. Vielleicht geben diese Untersuchungen einigen Aufschluß über die Entstehung des Salpeters in der nordchilenischen Wüste.

Aber auch organische Substanzen kondensieren sich mit Stickstoff zu stickstoffreichen Derivaten. Da nämlich die meisten organischen Stoffe Wasserstoff abspalten, so ist die Gelegenheit zur Bildung von Ammoniak stets vorhanden. Man wird also als Endprodukt Aminoderivate oder Ammoniaksalze erwarten können. Tatsächlich entsteht aus feuchtem Kohlenoxyd und Ammoniak neben Ammoniumformiat eine reichliche Menge von Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$. Dasselbe Produkt wird man erwarten können, wenn man ein Gemisch von Alkohol und Stickstoff der stillen Entladung aussetzt. Denn Alkohol spaltet sowohl Wasserstoff als auch Kohlenoxyd ab. Außerdem läßt sich voraussehen, daß dabei Ammoniumformiat und -butyrat entsteht, was auch tatsächlich nachgewiesen worden ist.

Im allgemeinen kann man sagen, daß alle organischen Stoffe unter dem Einflusse der stillen Entladung Stickstoff aufnehmen und sich dabei zu höhermolekularen Substanzen kondensieren [13], deren Konstitution allerdings nur selten aufgeklärt werden konnte.

Die oben besprochenen tiefgreifenden Veränderungen, die durch die dunkle Entladung in chemischen Substanzen hervorgerufen werden, lassen es verständlich erscheinen, daß keine Verbindung und kein Gasgemisch bei dieser

Behandlung unverändert bleibt. Charakteristisch ist für diese Reaktionen die starke Neigung der Stoffe zu dissoziieren und sich in anderer Weise zu kondensieren. Oxyde des Schwefels und des Stickstoffs, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak usw. treten mit Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen zu einer Reihe von Kondensationsprodukten zusammen, die zu entwirren mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Es ist gelungen, einige der einfachsten dieser Reaktionen klarzulegen. Bei den meisten derselben ist bisher nur nachgewiesen worden, daß gewaltige Veränderungen stattfinden, und daß hochmolekulare Substanzen unbekannter Konstitution entstehen.

Da das Licht einen kleinen Teil des Erscheinungskomplexes bildet, den man strahlende Energie nennt, so kann man annehmen, daß es mit den anderen ihm verwandten Energiearten manche Wirkungen gemein haben wird, während es sich in anderen davon unterscheidet. Auf das Gemeinsame und das Unterschiedliche in der chemischen Wirkung von Wärme und von Licht ist schon häufig hingewiesen worden. Auch die erstaunlichen chemischen Wirkungen der ultravioletten Strahlen sind eingehend besprochen worden. Die Untersuchungen über die Wirkungen dieser Strahlen sind in der letzten Zeit stark in den Vordergrund getreten, weil man in den handlichen Quarzlampen eine billige und ergiebige Quelle dieser Strahlen besitzt. An diese Forschungen aber reihen sich zahlreiche andere an über die chemische Wirkung von Radium-, Röntgen-, Kathoden-, Kanalstrahlen usw.

Ähnlich wie das Licht vermögen auch diese Strahlen exo- und endothermische Reaktionen hervorzurufen, Isomerisation, Polymerisation, Photolysen und Photosynthesen zu bewirken. Ihre Wirkungen haben große Ähnlichkeit miteinander. Der Unterschied liegt mehr in dem Grade der Heftigkeit, als daß er grundsätzlich wäre. Nicht nur die Silberhalogenide werden von allen Strahlungen lebhaft zerlegt, sondern auch andere Metallsalze, die im Lichte beständig sind, werden durch die neuen Strahlen tiefgreifend verändert. Dabei bilden sich meistens den Photohaloiden ähnliche, lebhaft gefärbte Adsorptionsverbindungen des Salzes mit kolloidalem Metall. Von Kathodenstrahlen und Radiumstrahlen werden nicht nur die

Halogenide der Schwermetalle, sondern sogar die der Alkalien und Erdalkalien in der angegebenen Weise zersetzt. Die dabei auftretenden Färbungen, die man «Nachfarben» nennt, sind häufig von großer Schönheit. Die Farbe, die von der Größe der kolloidalen Teilchen abhängt, kann bei den einzelnen Stoffen je nach der einwirkenden Strahlenart verschieden sein. So färbt sich z. B. unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen Chlornatrium braun, während es durch Radiumstrahlen orangerot gefärbt wird.[14] Chlorkalium erhält durch beide Strahlenarten violette Färbung. Geringe Beimengungen fremder Salze können die Färbung völlig verändern. Unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen wird Kaliumsulfat grün, vermischt man es dagegen mit wenig Chlorid, so wird es violett, während etwas Phosphat eine fleischrote Färbung hervorbringt. Bevor man die Bestrahlung vornimmt, muß man die Salze glühen oder schmelzen. Die so hervorgerufenen Färbungen kann man zum Nachweis von kleinen Spuren der angegebenen Salze verwenden, die durch rein chemische Methoden schwer zu ermitteln sind.[15]

Die Nachfarben sind unbeständig. Ihr Verschwinden ist leicht erklärlich, da die kolloidalen Metallteilchen im Innern der Salze von dem Halogen das nicht entweichen kann, angegriffen werden, während sie an der Oberfläche rasch in Hydroxyd übergehen. Je edler das Metall ist, um so beständiger sind die Nachfarben.

Aber nicht nur Salze, sondern auch organische Halogensubstitutionsprodukte werden durch Kathodenstrahlen gefärbt. Bromoform wird z. B. zitronengelb Chloressigsäure hellgelb. Es scheint, daß aus diesen Substanzen Halogen abgeschieden wird, das dann die Färbung hervorruft.[16] Ähnlich kann man wohl die Färbung der Ammoniumsalze und der organischen Aminsalze erklären.

Die neuen Strahlen scheinen besonders endothermische Reaktionen hervorzurufen, während gewöhnliches Licht hauptsächlich exothermische beschleunigt.

Während z. B. Radiumstrahlen Alkalisalze färben, die Luft ozonisieren, Jodsäure in Jod und Sauerstoff zerlegen, vermögen sie aus einer Lösung von Jodoform in Chloroform kein Jod abzuscheiden und Chlorknallgas nicht zur Vereinigung zu bringen. Im ganzen aber unter-

scheiden sich die unter der Einwirkung der Radiumstrahlen vor sich gehenden Reaktionen in ihrer Natur kaum von den Lichtreaktionen, so daß man als Erklärung für ihre starken physiologischen Wirkungen wohl ihr großes Durchdringungsvermögen, heranziehen muß.

Von besonderem Interesse war es, zu prüfen, in welcher Weise die Kanalstrahlen chemische Reaktionen beeinflussen.[19] Da diese Strahlen positive, d. i. den Kathodenstrahlen entgegengesetzte Ladung mit sich führen[20], so konnte man vermuten, daß sie auch anders wirkten als diese. Es hat sich aber gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. Will man die chemische Wirkung dieser Strahlen untersuchen, so erzeugt man sie in möglichst reinen Gasen und läßt sie durch eine Blende auf einen Teller fallen, auf dem sich die zu untersuchende Substanz befindet.[21] Aus solchen Versuchen ergab sich, daß Metalle zerstäubt, Verbindungen teils zerstäubt, teils zersetzt werden. Alkalichloride werden ebenso wie durch die anderen Strahlen in Chlor und freies Metall gespalten, Kaliumcyanid völlig zersetzt, Natriumphosphit zu Phosphid reduziert. Aus Verbindungen der Schwermetalle werden diese in Freiheit gesetzt, und aus Glas wird Silizium abgeschieden, wahrscheinlich unter dem Einfluß der auffallenden Aluminiumteilchen. Da aber ähnliche Reaktionen auch schon von den Kathodenstrahlen bekannt sind, so sieht man, daß die Art der elektrischen Ladung keinen Einfluß auf die chemische Wirkung der Strahlen ausübt.

Dagegen scheinen die Kanalstrahlen in verschiedener Weise zu wirken je nach der chemischen Natur des Gases, in welchem sie erzeugt worden sind.[22]

Von besonderer praktischer Bedeutung ist die Fähigkeit der neuen Strahlen, Phosphoreszez in hohem Grade zu erregen. In der Röntgentechnik und bei Radiumuntersuchungen sind daher phosphoreszierende Schirme unentbehrlich geworden.

§ 8.

Veränderung der Farbstoffe im Licht.

Wenn sich auch die Farbänderungen der Pigmente im Licht in die bekannten photochemischen Reaktionen einreihen lassen, so rechtfertigt doch die große praktische

Bedeutung dieser Erscheinungsreihe ihre zusammenhängende Behandlung.

Die Gründe für die Veränderung von Farbstoffen im Lichte können verschiedenster Art sein. Änderungen im molekularen Gefüge, Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, Reduktion durch das Substrat, chemische Umsetzung mit dem Substrat oder mit beigemengten anderen Pigmenten sind wohl die häufigsten. Wenn sich also zwei Farbstoffe optisch in derselben Weise ändern, dann können die beiden Vorgänge chemisch völlig voneinander verschieden sein.

Modifikationsänderungen als Grund der Farbänderung.

Da sich bei Modifikationsänderungen, unter welchem Namen man Isomerisation und Polymerisation zusammenfaßt, alle physikalischen Eigenschaften der Stoffe ändern, so darf man vermuten, daß bei diesen Vorgängen gefärbte Substanzen auch ihre Farbe verändern können. Natürlich sind dann solche Substanzen als Farbstoffe nur in beschränktem Maße zu verwenden. Ebenso wie viele andere gefärbte Sulfide (Arsen-, Antimonsulfid usw.) gehört auch der im Altertum als Malerfarbe hoch geschätzte Zinnober, der aus Quecksilbersulfid besteht, zu diesen unbeständigen Farbstoffen. Die rote Form geht nämlich im Lichte leicht in die schwarze über, welcher dieselbe Zusammensetzung (HgS) zukommt. Welche Art von Modifikationsänderung vorliegt, konnte noch nicht aufgeklärt werden. Jedenfalls geht jede Art roten Schwefelquecksilbers, gleichgültig ob es auf nassem Wege oder durch Sublimation hergestellt worden ist, in die schwarze Form über. Spuren von metallischem Quecksilber und von Alkalien beschleunigen die Reaktion.[1] Völlig trockener Zinnober bleibt unverändert.[2]

Aber nicht nur anorganische, sondern auch organische gefärbte Substanzen verändern infolge des Wechsels der Modifikation ihre Farbe. Die zahlreich beobachteten Fälle von Phototropie dienen dafür als Beispiel. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Ausbleichen einzelner Farbstoffe im Licht auf dieses Verhalten zurückzuführen ist.[3] Besonders unter den leicht vergänglichen Pflanzenfarbstoffen könnten sich wohl solche Vorgänge abspielen.

Chemische Umsetzung des Farbstoffes als Grund der Farbänderung.

Von weit einschneidenderer Bedeutung als die Änderung der Modifikation eines Farbstoffes ist seine Oxydation durch den Luftsauerstoff unter dem Einflusse des Lichtes. Häufig sind diese Reaktionen äußerst verwickelt, und da die oxydierte Substanz meistens nur in kleinen Mengen zur Verfügung steht, ist ihre Untersuchung schwierig, besonders wenn es sich um Gemische handelt. Dazu kommt der Übelstand, daß die Chemiker bisher kein großes Interesse an solchen Untersuchungen bekundet haben, während die Farbtechniker, für welche die Kenntnis dieser Vorgänge von größter Wichtigkeit sind, meistens ihren Zweck erreicht sehen, wenn sie den Grad der Lichtbeständigkeit des Farbstoffs festgestellt haben. So kommt es, daß zwar über das Ausbleichen von Farbstoffen in Licht und Luft zahlreiche Abhandlungen erschienen sind, daß aber von chemischen Gesichtspunkten aus die Frage noch nicht erschöpfend behandelt werden kann.

Wie kompliziert sich die Aufgabe gestalten kann, sieht man daraus, daß man zunächst die Konstitution des Farbstoffes kennen und sein Verhalten im Lichte studieren muß, einmal bei Abschluß, einmal bei Zutritt von Luft und von Wasser, dessen hydrolytische Wirkung durch das Licht sehr gesteigert wird. Dann folgt die Untersuchung, wie sich der Farbstoff gegen das Substrat verhält, ob er sich mit diesem verbindet oder umsetzt, und wie er auf das vorher belichtete und infolgedessen vielleicht zersetzte Substrat einwirkt. Dann muß die Frage erörtert werden, ob Farbstoff und Substrat, die vielleicht jedes einzeln lichtbeständig sind, eine lichtempfindliche Mischung bilden oder ihre Zersetzung gegenseitig katalytisch beschleunigen. Schließlich ist noch der Einfluß der Bindemittel wie Leim, Öl, Firnis, Beizen und der beigemengten Deckfarben wie Bleiweiß, Zinkweiß usw. zu berücksichtigen. Daher kann es bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft äußerst schwierig sein, die chemische Natur einer beliebigen in der Praxis des Malers oder Anstreichers aufgefundene Farbänderung aufzudecken. Erst wenn die oben angeführten Einflüsse im

Prinzip erkannt sein werden, kann man hoffen, auch spezielle Fälle mit Sicherheit aufklären zu können.

Eine Reaktion, bei welcher zweifellos Sauerstoff verbraucht wird, da sie auch rein chemisch als Oxydationsvorgang erkannt worden ist, nämlich die photochemische Überführung von Leukobasen in die entsprechenden Farbstoffe, wurde von *Gros*[4] untersucht. Zunächst war der Nachweis notwendig, daß diese Umwandlung tatsächlich eine Lichtreaktion ist. Zu diesem Zwecke strich er die Leukobasen auf Ton, bedeckte die Hälfte mit schwarzem Papier und belichtete das Ganze. Dabei zeigte sich, daß die einzelnen Basen sehr verschieden lichtempfindlich sind. Die Leukobase des Fluoresceïns färbte sich beispielsweise in wenigen Minuten, während bei derselben Beleuchtung die des Rosanilins erst nach Stunden geringe Veränderung zeigte. Daß es sich dabei nicht um Wärmewirkungen handelt, ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß unter dem schwarzen Papier, welches gar kein Licht reflektiert, eine höhere Temperatur herrschen muß als an den direkt bestrahlten reflektierenden Stellen. Ähnlich leicht wie das Fluoresceïn selbst werden auch seine Derivate aus ihren Leukobasen gebildet. Besonders empfindlich sind die Nitroderivate.

Da diese Oxydation als Jonenreaktion aufgefaßt werden kann, so war zu untersuchen, ob Hydroxylionen auf die Geschwindigkeit Einfluß haben. Es zeigte sich dabei, daß sie sich völlig neutral verhalten. Als Beschleuniger wirkt dagegen der bei der Oxydation entstehende Farbstoff, der oft die Oxydationsgeschwindigkeit sehr stark erhöht.

Auf Grund der photochemischen Oxydierbarkeit der Leukobasen ist eine Methode, photographische Kopien in den natürlichen Farben herzustellen, ausgearbeitet worden (siehe S. 63).

Nachdem *Gross* auf diese Weise nachgewiesen hatte, daß aus Leukobasen durch Photooxydation die Farbstoffe entstehen können, war man berechtigt, auf eine Oxydation zu schließen, wenn man einer solchen Farbstoffbildung begegnete. Für den am längsten bekannten Fall, die Entstehung des antiken Purpurs aus dem nahezu farblosen Saft der Purpurschnecke hat sich dieser Schluß als richtig herausgestellt. Uralter Erfahrung gemäß färbt sich der gelbliche Saft der Purpurschnecke (Murex brandaris) im Lichte

dunkelviolett, während er im Dunkeln unverändert bleibt. Der farbenerzeugende Stoff läßt sich durch Alkohol aus den sezernierenden Teilen ausziehen. Man kann auch so verfahren, daß man den Farbstoff sich in den Drüsen im Sonnenlicht bilden läßt und ihn dann mit heißem Benzoesäureester extrahiert. Den Bemühungen *Friedländers*[5] ist es zu danken, daß die Konstitution dieser früher so wertvollen Substanz jetzt klargestellt ist. Der Farbstoff ist ein Indigoderivat von der Zusammensetzung:

```
     /\  /CO\        /CO\  /\
    |  |      C = C      |  |
  Br\/ \NH/        \NH/ \/Br,
```

also 6,6-Dibromindigo, während sich in dem Safte der Schnecke wahrscheinlich die Leukoverbindung:

```
     /\  /C(OH)\\        //C(OH)\  /\
    |  |         C  —  C          |  |
  Br \/ \ NH /          \ NH /\ /Br
```

vorfindet, die an der Luft im Licht zu dem Farbstoffe oxydiert wird.

Bei der Bildung des Farbstoffs aus der Leukobase bleibt meistens der Oxydationsprozeß nicht stehen. Zahlreiche Farbstoffe bleichen aus, wenn man sie der Wirkung von Licht und Luft aussetzt. Dabei spielt nicht nur der Sauerstoff, sondern auch die Feuchtigkeit der Luft eine große Rolle.

Die photochemische Oxydation organischer Substanzen durch gasförmigen Sauerstoff und ihre Photolyse durch Wasser ist in den letzten Jahren an zahlreichen Beispielen studiert worden, wobei sich zeigte, daß man früher die Größe dieser Wirkungen stark unterschätzt hatte. Man kann behaupten, daß alle Amino- und Halogensubstitutionsprodukte durch Wasser derart zersetzt werden, daß Oxyverbindungen entstehen, welche bekanntlich leicht durch Sauerstoff oxydiert werden. Wenn also das Ausbleichen der Farbstoffe an der Luft untersucht werden soll, so muß die Wirkung der Feuchtigkeit in hohem Maße Berücksichtigung finden.

Man kann also schon von vornherein sagen, daß hydrolysierbare Substitutionsprodukte an feuchter Luft rascher ausgebleicht werden als die Stammsubstanzen. Experimentell ist sowohl die bleichende Wirkung des Wassers als auch die größere Unbeständigkeit halogen-substituierter Farbstoffe in zahlreichen Einzelfällen gezeigt worden. Die erste systematische Untersuchung rührt von *Chevreul*[6] her. Seine einfache und zweckmäßige Versuchsanordnung beschreibt er folgendermaßen: «Es wurden baumwollene, seidene und wollene Garne und Gewebe, welche mit Curcumä, Orlean, Saflor, Orseille, Indigoschwefelsäure, Indigo und Berlinerblau gefärbt waren, auf Pappendeckel befestigt und dem direkten Sonnenlichte unter folgenden Umständen ausgesetzt:

1. In einer Flasche, welche luftleer gemacht war und überdies Chlorcalcium enthielt.
2. In einer Flasche, welche mit Chlorcalcium getrocknete Luft enthielt.
3. In einer Flasche, welche mit Wasserdampf gesättigte Luft enthielt.
4. In der Atmosphäre.
5. In einer Flasche, welche reinen Wasserdampf enthielt.
6. In einer Flasche, welche mit Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas enthielt.
7. In einer Flasche, welche mit Wasserdampf gesättigtes Wasserstoffgas enthielt.»

Es zeigte sich, daß die untersuchten Farbstoffe im leeren Raum und in einer Wasserstoffatmosphäre nahezu lichtecht sind, daß sie aber durch Wasser, und besonders durch Wasser in Gegenwart von Sauerstoff stark verändert werden, und daß sie in feuchter Luft bedeutend rascher ausbleichen als in getrockneter.

Zu ähnlichen Resultaten kamen später *Joffre*[7], und besonders *Oglobin*[8], der auf Kattun fixierte Farbstoffe in ähnlicher Weise von *Chevreul* in mit Luft, Sauerstoff oder Wasserdampf gefüllten Zylindern der Sonnenstrahlung aussetzte und feststellte, daß im luftleeren Raum die Bleichung äußerst gering war, daß sie sowohl in Gegenwart von trockener Luft als auch von Wasser in Abwesenheit von Luft beträchtlich schneller vonstatten ging

in Gegenwart von feuchter Luft aber die größte Geschwindigkeit erreichte.

Auch *Abney* und *Russell*[9] gelangten bei ihren ausgedehnten Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit von Aquarellfarbstoffen zu analogen Ergebnissen. Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, daß das Wasser nicht etwa als Katalysator bei der Oxydation wirkt, sondern daß es selbständig die Farbstoffe zersetzt und in leichter oxydierbare Substanzen verwandelt. Wenn auch eine katalytische Wirkung des Wassers in einzelnen Fällen nicht ausgeschlossen ist, so liegt doch meistens hydrolytische Spaltung vor. Von diesem Gesichtspunkte aus erklären sich auch die Beobachtungen von *Vogel*[10], aus denen hervorgeht, daß halogenierte Fluoresceïne schneller ausbleichen als die Stammsubstanzen, und daß die Jodderivate lichtempfindlicher sind als Brom- und Chlorabkömmlinge.

Während man also für die Veränderungen, welche die Farbstoffe durch Wasser im Lichte erleiden können, einige Anhaltspunkte besitzt, sind die Oxydationswirkungen, die in das Gebiet der sogenannten Autoxydation fallen, noch völlig ungeklärt. Allgemeine Regeln über den Verlauf dieser Reaktionen lassen sich noch nicht aufstellen.

Auf Geweben oder Papier fixierte Farbstoffe werden in vielen Fällen von dem Substrat reduziert und so zerstört. Da aber die gebräuchlichen Gewebe äußerst widerstandsfähig gegen chemische Eingriffe sind, so werden sie nur von kräftigen Oxydationsmitteln angegriffen. Als solches ist die Pikrinsäure (Trinitrophenol) anzusehen, die manchmal zum Gelbfärben benutzt wird. Zwar bleicht dieser Farbstoff auf Papier nicht aus, aber seine Farbennuance ändert sich, indem sie von Gelb in Orange übergeht.[11] Ähnlich wie Pikrinsäure werden auch andere Nitrofarbstoffe auf der Faser reduziert.

In einzelnen Fällen aber wird infolge der Reduktion, die eine Substanz auf der Faser im Lichte erleidet, ein Farbstoff gebildet. Nach *Baudischs*[12] Untersuchungen ist das bei Nitrosoderivaten aromatischer Hydroxylaminderivate der Fall. Tränkt man nämlich Seide oder Wolle mit dem Ammoniumsalz des a-Nitroso-naphtylhydroxylamins im Dunkeln, dämpft das so behandelte Gewebe und

setzt es dann dem Sonnenlichte aus, so tritt nach kurzer Zeit eine leuchtend rote Färbung auf. Man kann den Vorgang folgendermaßen erklären: Das Salz wird auf der Faser fixiert, bei dem Dämpfen spaltet sich die Hydroxylamingruppe ab, so daß α-Nitrosonaphtalin entsteht. Dieses wird von der tierischen Faser im Sonnenlicht zu Azoxynaphtalin reduziert. In ähnlicher Weise geben auch Nitrosoderivate des Phenylhydroxylamins die entsprechenden Abkömmlinge des Azoxybenzols.

Bei der großen Verschiedenheit der chemischen Natur tierischer und pflanzlicher Fasern, ist es nicht erstaunlich, daß einige Farbstoffe auf Wolle und Seide, die anderen auf Baumwolle und Leinen beständiger sind. Da Holzpapier stärker lichtempfindlich ist, als Hadernpapier, so werden auf jenem die Farbstoffe leichter zersetzt als auf diesem. Der Unterschied in der Lichtechtheit der Papiersorten hat seinen Grund in ungleicher Reinheit der Cellulose. Wenn man die Holzfaser mit chemischen Mitteln von den inkrustierenden Holzsubstanzen befreit, wird auch sie lichtbeständig. Will man daher aus reiner Cellulosefaser lichtbeständiges Papier herstellen, so muß man darauf achten, daß man bei der Leimung keine lichtempfindlichen Substanzen hineinbringt. Es hat sich gezeigt, daß die animalische Leimung (Gelatine) lichtechtere Papiere liefert als die vegetabilische (Harzseife).

Wegen dieses Einflusses, den die Faser des Gewebes auf die Lichtechtheit der Farbstoffe ausübt, ist es leicht erklärlich, daß schwach gefärbte Zeuge oft verhältnismäßig viel unechter erscheinen als solche, deren Faser mit einer dicken Schicht von Farbstoff bedeckt ist. Es werden eben nur die direkt am Gewebe sitzenden Teilchen entfärbt, während die anderen vor dem Einflusse der Faser geschützt bleiben. Wenn man also die Lichtempfindlichkeit mehrerer ausgefärbter Farbstoffe vergleichen will, so muß man deren Konzentration gleich hoch wählen.[7]

In ähnlicher Weise wie die als Unterlage dienende Faser können auch andere Beimischungen auf die Lichtechtheit der Farbstoffe einwirken. Besonders die Natur der Beizen und der Bindemittel muß dabei berücksichtigt werden. Farben, die auf der Faser unter Vermittelung

von Chrom-, Eisen- oder Kupferbeizen erzeugt worden sind, erweisen sich meistens als lichtbeständiger als die mit Aluminium oder Zinn gebeizten.

Auch das Bindemittel kann auf die Lichtechtheit der Farbstoffe von Einfluß sein, besonders wenn es sich beim Trocknen chemisch verändert, wie es bei Leinöl und Terpentinöl der Fall ist. Bevor man also solche Mischungen als Buntdruckfarben benutzt, muß man sich zunächst von ihrer Lichtechtheit überzeugt haben. Farbstoffe und Farblacke, die im reinen Zustande ziemlich beständig sind, werden durch Hinzufügen von Leinöl häufig unecht, während sie mit Gummi angerieben, kaum merklich verändert werden. Da aber die chemische Natur dieser Umwandlungen meist noch unbekannt ist, so ist man auch bei diesen Versuchen auf die Empirie angewiesen.

Von ganz unerwartetem Einfluß auf die Lichtechtheit von Pigmenten ist die Vermischung mit anderen Farbstoffen und mit Metallsalzen. Es hat sich gezeigt, daß dadurch die Farbstoffe durchweg unechter werden, häufig sogar in hohem Maße; nur selten trifft man das gegenteilige Verhalten. Die Vermischung mit Kupfersalzen bildet z. B. eine Ausnahme, da hierbei lichtechtere Mischungen entstehen. Schon das Behandeln gefärbten Zeuges mit einer Lösung von Kupfervitriol macht dasselbe weniger lichtempfindlich als es früher war. Wenn auch andere Salze, z. B. Stannate manchmal in ähnlicher Weise wirken, so ist doch ihre Anwendung nicht zu Bedeutung gelangt.

Indirekt kann man die Lichtechtheit von Farbstoffen erhöhen, wenn man ihnen Salze beimischt, die im Licht so verändert werden, daß aus ihnen Stoffe entstehen, die so gefärbt sind wie der Farbstoff, dem sie beigemengt worden sind.[13]

In den meisten Fällen aber gelingt es nicht, durch Zusätze Farbstoffe lichtechter zu machen.

Wenn man nach dem Grunde für dieses Verhalten forscht, so wird man wohl berücksichtigen müssen, daß die beiden Farbstoffe chemisch aufeinander einwirken und so gegenseitig ihre Farbe zerstören können, daß aber auch jeder die Zersetzung des anderen katalytisch beschleunigen kann. Den letzteren Fall kann man so erklären, daß

jeder Farbstoff das Gemisch für die Strahlen sensibilisiert, die er absorbiert, so daß das auf das Gemisch auftreffende weiße Licht in seiner Wirkung besser ausgenutzt wird. Es läge also eine ähnliche Erscheinung vor wie bei der Sensibilisierung von Bromsilberplatten oder von Ederscher Lösung durch Farbstoffe. Dieses Verhalten von Farbstoffgemischen muß man bei der Wahl der Pigmente für das Wienersche Verfahren zur Herstellung farbiger Photographien (S. 57) wohl berücksichtigen.

Auf chemische Ursachen läßt sich die sogenannte Zinkweißunechtheit[14] der Farbstoffe zurückführen. Organische und anorganische Farbstoffe, die an sich völlig lichtecht sein können, verlieren diese Echtheit, wenn sie in Mengen von 0,5—1 % zu Zinkweiß hinzugemischt und mit Gummi oder Wasser angerieben auf Papier aufgetragen werden. Auf diese Weise behandelt werden gebleicht: Carmin, Indigo, Chromgelb, Zinkgelb, Zinnober, sogar Ultramarin, Krapplack, Indischgelb und andere Normalfarben. Die Veränderung geht unter Glas am intensivsten vor sich. Da nun Glas den Luftzutritt verhindert, so kann man vermuten, daß die Farbstoffe durch Zinkweiß reduziert werden, und daß der Luftsauerstoff dieser Reduktion entgegenwirkt. Die Reduktion ist bei einzelnen gefärbten Stoffen nachgewiesen worden, bei anderen bleibt sie noch fraglich, wenn sie auch wahrscheinlich ist. Quecksilberoxyd wird in Gegenwart von Zinkweiß viel rascher als in reinem Zustand zu Quecksilber reduziert. Jodquecksilber, das im Licht in die gelbe Modifikation verwandelt wird, geht unter der Einwirkung des Zinkweißes in grünes Jodür über. Jodsilber und Silbernitrat werden sehr rasch grau gefärbt, und zwar in einer Zeit, während der man an den reinen Salzen noch keinerlei Färbung wahrnehmen kann. Bleisuperoxyd und Mennige werden unter Glas rascher hell als ohne Bedeckung, und Kobaltgelb, das ohne Glas unverändert bleibt, färbt sich unter Glas grauviolett. Auch Pariserblau und die Chromatfarben werden reduziert.

Da bei der Reaktion immer Feuchtigkeit vorhanden ist, so ist immer Gelegenheit zur Abspaltung von Schwefelwasserstoff geboten, der die Reduktionswirkung hervorrufen kann. Als Schutzmittel dienen fette Öle, welche das Wasser abhalten und auf diese Weise die hydro-

lytische Spaltung verhindern. Es ist noch nicht festgestellt, ob feuchtes Schwefelzink im Lichte Schwefelwasserstoff abspaltet, oder ob die Farbstoffe sich primär mit dem Zinkweiß verbinden, und auf diese Verbindung dann sekundär das Wasser unter Bildung von Zinkoxyd einwirkt.

So einleuchtend diese Erklärung der Zinkweißunechtheit auch ist, so ist sie doch nicht die einzig mögliche. Man könnte immerhin an eine Resonanzerscheinung denken, die durch das schwache lichtempfindliche Zinkweiß hervorgerufen würde. Die intensiven Reduktionserscheinungen und besonders das Verhalten der Mischungen unter Glas sprechen aber gegen diese Auffassung. Es ist nämlich kein Grund ersichtlich, weshalb das durch die Glasblende geschwächte Licht kräftiger wirken sollte als das unbehindert auf die Farbmischung auftreffende. Außerdem ist die Erklärung auch deshalb nicht ausreichend, weil man doch annehmen sollte, daß Lithopon [15], welches bedeutend lichtempfindlicher ist als Zinkweiß, dieselbe Wirkung ausüben müsse. Das ist aber nicht der Fall. Weder Lithopon noch Spat, noch gefälltes Baryumsulfat, noch Kreide, noch Bleiweiß beschleunigen das Ausbleichen von Farbstoffen in ähnlicher Weise wie Zinkweiß. Will man also einen lichtechten Anstrich herstellen, so muß man auf die Verwendung von Zinkweiß als Deckfarbe verzichten.

Wenn man nun aus den Erfahrungen, die man im Laufe der Jahrhunderte mit der Lichtechtheit von Farbstoffen gemacht hat, die Nutzanwendung zieht, so erkennt man, daß es absolut lichtechte Farbstoffe überhaupt nicht gibt. Einen hohen Grad von Unempfindlichkeit, weshalb sie als Malerfarben benutzt werden, besitzen Ockerarten, Terra di Siena, Frankfurter Schwarz, Ultramarin, Chromgrün, Kobaltblau, gelbes Ultramarin (Baryumchromat), Preußisch oder Pariser Blau, Indigo, Krapp- oder Alizarinlack und Chromgelb. Wenn man die mit diesen Pigmenten gemalten Bilder vor Feuchtigkeit und Luft schützt, so können sie Jahrhunderte hindurch ihre Farbenpracht behalten. Wichtig ist dabei, daß nicht nur die Vorder-, sondern auch die Rückseite geschützt wird. Pastell- und Aquarellbilder werden zu diesem Zwecke unter Glas eingerahmt, Ölbilder werden gefirnißt. Es ist zweckmäßig, auch die Rückseite der Leinwand zu firnissen oder mittels

Schellack mit Stanniol zu bekleben, wenn man statt der Leinwand nicht Holz als Untergrund bevorzugt.[16] Untergrund, Bindemittel, Deckfarben und Farbgenossen müssen so gewählt werden, daß sie rein chemisch oder photochemisch nicht aufeinander einwirken. Die geringsten Versäumnisse dieser Art können die Haltbarkeit eines Bildes in Frage stellen.

Will man prüfen, ob ein Farbstoff lichtecht ist[17], so setzt man ein mit ihm in mittlerer Nuance gefärbtes Stück Papier oder Zeug zur Hälfte dem Lichte aus, während man die andere Hälfte verdeckt und so vor Bestrahlung schützt. Vergleicht man nach dem Belichten die beiden Hälften miteinander, so erkennt man leicht, ob das Licht den Farbstoff angegriffen hat, oder ohne Einfluß geblieben ist.

Manchmal wird man auch vor die Aufgabe gestellt, die Lichtechtheit eines Farbstoffes quantitativ zu messen.[18] Die Werte muß man dann auf einen Normalfarbstoff beziehen, dessen Echtheit man als Einheit nimmt. Als Maßstab für die Lichtechtheit von Baumwollfärbungen nimmt man Indigoblau in bestimmter Konzentration, während sich für Druckfarben Alizarinrot bewährt hat. Natürlich muß man bei solchen Prüfungen die Bedingungen möglichst gleichartig wählen. Untergrund und Bindemittel müssen aus demselben Material bestehen, und die Menge des wirksamen Lichtes mit Hilfe eines Aktinometers gemessen werden. So kann man die Lichtechtheit der gebräuchlichen Ausfärbungen zahlenmäßig angeben. Wenn diese Werte auch keine absolute Genauigkeit besitzen, so geben sie doch dem Färber wertvolle Anhaltspunkte über die Anwendbarkeit eines Farbstoffes unter bestimmten Bedingungen.

Bei der Färbung von Stoffen wählt man je nach den Ansprüchen, die man an deren Haltbarkeit stellt, Farben verschiedenster Lichtechtheit. Gewebe, aus denen man Kleider zum täglichen Gebrauch herstellt, müssen echter gefärbt werden, als Seidenstoffe, die zur Anfertigung von Gesellschaftskleider dienen, die nur bei künstlichem Lichte getragen werden. Billige Papiertapeten, deren Lebensdauer nur kurz bemessen ist, beanspruchen geringere Echtheit der Farben als Gobelins, die Jahrzehnte hindurch verwendet werden sollen. Da man häufig mit un-

echten Farben die schönsten Wirkungen erzielt, so verwendet man sie mit Vorliebe, wenn es ohne Schaden geschehen kann. Die moderne Farbenindustrie bemüht sich, allen Ansprüchen gerecht zu werden.

Literatur zum vierten Teil.

[§ 1.

1 *Wiesner*. Der Lichtgenuß der Pflanzen. Leipzig [1907].
2 *Schelien:* Ch. Z. **28**. 1258. [1904].

[§ 2.]

1 *Klinger* und *Standke:* B. **24**. 1340. [1891].
2 *Klinger:* A. **249**. 137. [1888].
3 *Klinger:* A. 382. 212. [1911].
4 *Klinger* und *Kolvenbach:* B. **31**. 1214. [1898].
5 *Benrath:* J. pr. [2]. **73**. 383. [1906].
6 *Ciamician* und *Silber:* B. **42**. 1386. [1909].
7 *Ciamician* und *Silber:* R. A. L. **29**. 645. [1910].
8 *Paternò* und *Forli-Forti:* G. **40**. II. 332. [1910].
9 *Paternò* und *Chieffi:* G. **39**. II. 415. [1909].
— G. **40**. II. 321. [1910].
10 *Ciamician* und *Silber:* B. **36**. 1575. [1903].
— B. **36**. 1953. [1903].
11 *Ciamician* und *Silber:* B. **43**. 945. [1910].
12 *Ciamician* und *Silber:* B. **44**. 1280. [1911].
13 *Ciamician* und *Silber:* B. **44**. 1554. [1911].
14 *Ciamician* und *Silber:* B. **34**. 1530. [1901].
15 *Klinger:* B. **19**. 1862. [1886].
16 *Ciamician* und *Silber:* B. **38**. 1671.]1905].

§ 3.

1 *Millon*: Gmelins Handbuch. [1872]. I. 2. S. 363.
2 *Bodenstein:* Ph. Ch. **13**. 56. [1894]. **22**. 23. [1897].
3 *Gattermann*: B. **21**. 751. [1888].
4 *Guyard:* A. ch. [**6**]. **1**. 358. [1884].
Chattaway und *Orton:* P. Ch. S. **15**. 17. [1899].
5 *Vogel:* J. pr. **6**. 343. [1835].
6 *Downes* und *Blunt:* Beibl. Ann. d. Phys. [1881]. 286.
Thiele: B. **40**. 4914. [1907].
7 *Tian:* C. r. **152**. 1012. 1196. [1911].
Kernbaum: C. r. **149**. 273. [1909].
Erlwein: Journ. f. Gasbeleuchtung. **54**. 955. [1911].
8 *Wells:* Amer. Journ. of Science. 45. 124 [1893].
9 *Schönbein:* Fortschritte der Physik. [1848]. 195.
Norris: Am. **17**. 189. [1895].
10 *Hebberling:* A. **84**. 11. [1865].
11 *Vogel:* J. 1859. 223.
Grüne: J. [1864]. 279.

[12] *Acworth:* Eders Jahrbuch. [1890]. 220.
Baker: Chem. N. 63. **244**. [1891].
[13] *Wetzlar:* Schweiggers Journal für Chemie und Physik. **52**. 466. [1828]. **53**. 94. [1828].
[14] *Carey Lea:* Phot. Korresp. [1887]. 287.
[15] *Hitchcock:* Eders Jahrb. [1892]. 301. [1893]. 85. [1900]. 535.
[16] *Guntz:* C. r. **113**. 72. [1891].
[17] *Carey Lea:* Am. Journ. of Science. **33**. Juni [1887]. — Chem. N. **56**. 77. [1887].
[18] *Guntz:* C. r. **112**. 1212. [1891].
[19] *Günther:* Abh. d. naturhist. Ges. Nürnberg [1904].
[20] *Heyer:* Untersuchungen über das hypothetische Chlorsilber. Diss. Leipzig [1902].
[21] *Baur:* Ph. Ch. **45**. 612. [1903].
[22] *Sichling:* Ph. Ch. **77**. 1. [1911].
Luther: Ph. Ch. **30**. 628. [1899].
[23] *Reinders:* Chemisch Weekblad. **7**. 961. [1910]. — Ph. Ch. **77**. 213. 356. 677. [1911].
[24] *Lüppo-Cramer:* Kolloidzeitschrift. **8**. 42. 97. [1911].
[25] *Vogel:* Über das Verhalten des Chlorsilbers, Bromsilbers und Jodsilbers im Licht. [1863].
[26] *Eder:* Photochemie. S. 248.
[27] *Scheele:* Über die Luft und das Feuer. l. c.
[28] *Morren:* C. r. **69**. 397. [1869].
[29] *Sidot:* C. r. **81**. 32. [1875].
Berthelot: A. Ch. [7]. **19**. 150. [1900].
[30] *Murmann:* Österr. Chem. Ztg. [1904]. 272.
Coehn und *Wassiljewa:* B. **42**. 3183. [1909].
Thiele: B. **40**. 4914. [1907].
[31] *Coehn* und *Becker:* B. **43**. 130. [1910].
[32] *Berthelot* und *Gaudechon:* C. r. **150**. 1690. [1910].
Thiele: loc. cit. [30]
[33] *Berthelot* und *Gaudechon:* C. r. **151**. 478. [1910]. **152**. 262. [1911].
Usher und *Priestley:* P. Ch. S. (B). 84. 101. [1911].
[34] *Landau:* C. r. **152**. 1308. [1911].
[35] *Benrath:* A. **382**. 222. [1911].
[36] *Neuberg:* Bio. Z. **29**. 279. [1910].
[37] *Euler* und *Ohlsén:* Journ. de chim. phys. **9**. 416. [1911].
[38] *Massol:* C. r. **152**. 902. [1911].
[39] *Berthelot* und *Gaudechon:* C. r. **152**. 262. [1911].
[40] *Berthelot* und *Gaudechon:* C. r. **152**. 376. [1911].
[41] *Seekamp:* A. **122**. 113. [1862]. **278**. 373. [1893].
Fay: Am. **18**. 269. [1896]
Wisbar: A. **262**. 232. [1891].
[42] *Benrath:* loc. cit. [35].
[43] *Ciamician* und *Silber:* B. **36**. 1575. [1903].
[44] *Ciamician* und *Silber:* B. **40**. 2415. [1907].
[45] *Ciamician* und *Silber:* B. **41**. 1071. [1908].
[46] *Ciamician* und *Silber:* B. **41**. 1928. [1908].
[47] *Angeli* und *Angelico:* G. **30**. I. 593. [1900].
[48] *Rimini:* R. A. L. (5). **10**. I. 355. [1901].
[49] *Ciamician* und *Silber:* B. **42**. 1510. [1909].

[30] *Ciamician* und *Silber:* R. A. L. **19**. 532. [1910].
[31] *Feer:* D. R. P. 53455. [1889].
Orton, Coates und *Burdett:* P. Ch. S. **21**. 168. 296. [1905].
Ruff und *Stein:* B. **34**. 1658. [1901].
Green, Croß und *Bevan:* Chem. N. **62**. 280. [1890].

§ 4.

[1] *Schenk:* B. **35**. 351. [1902].
[2] *Mai:* Am. Journ. of Science. **5**. 301. [1873].
Siemens: Pogg. Ann. **156**. 334. [1875]. **159**. 117. [1876].
Vgl. Teil V. § 2. [16]
[3] *Link:* B. **32**. 881. [1899].
Erdmann und *v. Unruh:* Z. a. Ch. **32**. 437. [1904]
[4] *Lenard:* W. (4). **1**. 403. [1900].
Goldstein: B. **36**. 3042. [1903].
[5] *Heumann:* B. **7**. 750. [1874].
Böttger: C. [1875]. 291.
Alsberg: Chem. N. **23**. 73. [1871].
[6] *Richter:* Pogg. Ann. **24**. 386. [1832].
[7] *Schultz-Sellack:* Pogg. Ann. **143**. 439. [1871].
Donné: C. r. **9**. 376. [1839].
[8] *Thénard:* C. r. **78**. 219. [1874].
Lemoine: C. r. **93**. 514. [1881].
[9] *Berthelot* und *Gaudechon:* C. r. **150**. 1169. [1910].
[10] *Looff:* C. [1880]. 565.
[11] *Lemoine:* C. r. **93**. 514. [1881].
[12] *Ciamician* und *Silber:* B. **42**. 1386. [1909]. B. **44**. 1558. [1911].
[13] *Pribram* und *Franke:* B. **44**. 1035. [1911].
[14] *Inghilleri:* H. **71**. 105. [1911].
[15] *Lemoine:* loc. cit. [11].
Blyth und *Hofmann:* A. **53**. 314. [1845].
[16] *Riiber:* B. **35**. 2908. [1902].
Ciamician und *Silber:* B. **36**. 4266. [1903].
[17] *Stobbe:* B. **42**. 566. [1909].
[18] *Ciamician* und *Silber:* B. **32**. 4128. [1903].
[19] *Stobbe* und *Rücker:* B. **44**. 869. [1911].
[20] *Riiber:* B. **28**. 1440. [1895]. loc. cit. [16].
[21] *Bertram* und *Kürsten:* J. pr. **159**. 322. [1895].
[22] *Ciamician* und *Silber:* loc. cit. [18].
[23] *Fritzsche:* J. pr. **101**. 337. [1866]. **106**. 274. [1869].
Orndorff und *Cameron:* Am. **17**. 658. [1893].
Luther und *Weigert:* Ph. Ch. **51**. 297. [1905].
— Ph. Ch. **53**. 385. [1905].
[24] *Orndorff* und *Cameron:* loc. cit. [23].
[25] *Orndorff* und *Bliss:* Am. **18**. 453. [1896].
[26] *Orndorff* und *Megrew:* Am. **22**. 152. [1899].
[27] *Marckwald:* Ph. Ch. **30**. 140. [1899].
[28] *Ciamician* und *Silber:* B. **34**. 2040. [1901].
Sachs und *Kantorowicz:* B. **39**. 2757. [1906].
[29] *Ciamician* und *Silber:* B. **35**. 1992. [1902].
[30] *Cohn* und *Friedländer:* B. **35**. 1265. [1902].
[31] *Sachs* und *Kempf:* B. **35**. 2704. [1902].

[32] *Sachs* und *Hilpert:* B. **37**. 3425. [1904].
[33] *Engler* und *Dorant:* B. **28**. 2497. [1895].
[34] *Liebermann:* B. **28** 1446. [1895].
[35] *Wislicenus:* B. **29**. Ref. 1080. [1896].
[36] *Liebermann:* B. **28**. 1443. [1895].
[37] *Straus:* A. **342**. 239. [1905].
[38] *Stobbe* und *Rücker:* B. **44**. 869. [1911].
[39] *Ciamician* und *Silber:* B. **36**. 4266. [1903].
[40] *Stoermer:* B. **44**. 639. [1911].
Vgl. B. **42**. 4865. [1909].
Stoermer und *Simon:* B. **37**. 4163. [1904]. A. **342**. 1. [1905].
[41] *Paal* und *Schulze:* B. **35**. 168. [1902].
[42] *Stobbe:* B. **42**. 921. [1909]. A. **374**. 241. [1910].
[43] *Marckwald:* loc. cit. [27].
[44] *Stobbe:* A. **359**. 1. [1908]. B. **37**. 2232. [1904]. 38. 3673. [1905]. A. **349**. 333. [1906].
[45] *E. Fischer:* A. **190**. 135. [1877].
Biltz: A. **305**. 170. [1899].
Wislicenus und *Reitzenstein:* A. **277**. 366. [1893].
[46] *Padoa* und *Graziani:* R. A. L. (5). **18**. II. 559. [1909]. (5). 19. I. 489. [1910]. (5). **19**. II. 193. [1910].
Graziani: R. A. L. (5). **19**. II. 190. [1910].
[47] *Biltz:* Ph. Ch. **30**. 527. [1899].
Padoa und *Santi:* R. A. L. (5). **19**. II. 302. [1910].
[48] *Wislicenus* und *Kiesewetter:* B. **31**. 199. [1898].
[49] *Senir* und *Shepheard:* Soc. **95**. 441. 1943. [1909].
[50] *von Walther:* J. pr. (2). **67**. 446. [1903].
[51] *Marckwald:* loc. cit. [27].
[52] *Marckwald:* loc. cit. [27].
Zincke: B. **21**. 1041. [1888].
[53] *Pabst:* Diss. Leipzig [1902]. 15.
[54] *Padoa:* R. A. L. (5). **18**. I. 694. [1909].

§ 5.

[1] *Coehn:* B. **42**. 3183. [1909].
[2] *Berthelot* und *Gaudechon:* C. r. **150**. 1690. [1910].
Coehn: B. **43**. 880. [1910].
[3] *Coehn* und *Becker:* Ph. Ch. **70**. 88. [1909].
[4] *Schönbein:* Fortschr. d. Phys. [1850]. 522.
[5] *Liesegang:* Eders Jahrb. [1894]. 51.
[6] *Thiele:* B. **40**. 4914. [1907].
[7] *Engler* und *Weißberg:* Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. [1904].
[8] *Stobbe:* B. **42**. 565. [1909].
[9] *Berthelot* und *Gaudechon:* C, r. **150**. 1327. [1910].
[10] *Gros:* Ph. Ch. **37**. 157. [1901].
[11] *König:* Phot. Korresp. [1904]. 521.
[12] *Ciamician* und *Silber:* B. **36**. 4266. [1903].
[13] *Stobbe:* loc. cit. [8].
[14] *Ciamician* und *Silber:* B. **42**. 1510. [1909].
[15] *Jorissen:* Eders Jahrb. [1898]. 378.

Richardson: Soc. **59**. 51. [1891].
16 *Richardson* und *Fortley:* Soc. **69**. 1349. [1896].
17 *Richardson:* Soc. **65**. 450. [1894].
— Ph. Ch. **31**. 142. [1899].
18 *Riegler:* Fr. **35**. 522. [1896].
19 *Jorissen:* Z. Ang. **12**. 523. [1899].
Jorissen und *Reicher:* Ph. Ch. **31**. 142. [1899].
20 *Gay-Lussac* und *Thénard:* Gilberts Ann. **35**. 8. [1810].
21 *Kastle* und *Beatty:* C. [1898]. I. 707.
22 *Coehn* und *Wassiljewa:* B. **42**. 3183. [1909].
23 *Bodenstein:* Ph. Ch. **13**. 56. [1894]. **22**. **23**. [1897].
Lemoine: A. ch. (5). **12**. 145. [1877].
24 *Davy:* Phil. Mag. (4). **11**. 482. [1802].
Meyer-Wilderman: Ph. Ch. **41**. 87. [1902].
Coehn und *Becker:* B. **43**. 130. [1910].
25 *Slator:* Ph. Ch. **45**. 513. [1903].
Luther und *Goldberg:* Ph. Ch. **56**. 43. [1906].
26 *Berthollet:* Crells „Die neuesten Entdeckungen in der Chemie" **8**. 1. [1783]
27 *Kastle* und *Beatty:* loc. cit. [21].
Eder und *Valenta:* Beiträge zur Photochemie und Spectralanalyse. [1904]. 24.
28 *Lemoine:* C. r. **85**. 144. [1877].
29 *Murmann:* Österr. Chem. Zeitg. **7**. 272. [1904].
Battandier: Fr. **16**. 114. [1877].
Downes und *Blunt:* C. [1880]. 6.
30 *Eder* und *Valenta:* loc. cit. [27].
31 *Pedler:* Soc. **57**. 613. [1890].
32 *Römer:* A. **233**. 172. [1886].
33 *Richter-Anschütz:* Organ. Chem. I. 10. Aufl. 88.
34 *Brochet:* C. r. **121**. 1156. [1895].
35 *Dumas:* J. pr. **17**. 202. [1839].
— A. Ch. **73**. 75. [1840].
36 *Radcziewanowski* und *Schramm:* C. [1898]. I. 1019.
Vries: R. **3**. 367. [1884].
Gautier: C. r. **104**. 1714. [1887].
37 *Opolski:* C. [1905]. 1255.
38 *Roloff:* Ph. Ch. **13**. 327. [1894].
Benrath: Ph. Ch. **74**. 115. [1910].
39 *Benrath:* A. **382**. 222. [1911].
40 *Rumford:* Gilberts Ann. **2**. 271. [1799].
Neumann: Schweiggers Journ. **13**. 358. [1815].
41 *Becquerel:* La Lumière ac. [1868].
42 *Eder:* Wien. Akad. Ber. (2). **80**. 636 [1879].
Roloff: Ph. Ch. **13**. 330. [1894].
Winther: Z. f. wiss. Phot. **8**. 197. 237. [1910].
43 *Jahm:* Pogg. Ann. **19**. 322. [1830].
44 *Benrath:* J. pr. **72**. 220. [1905].
45 *Richter-Klinger:* Anorg. Chem. 12. Aufl. 591.
46 *Benrath:* loc. cit. [39].
47 *Seekamp:* A. **278**. 373. [1893].
48 *De Vries:* Ph. Ch. **31**. 142. [1899].

Lemoine: C. r. **112**. 936. 992. **1124**. [1891].
Jorissen und *Reicher:* loc. cit. [19].
[49] *Neuberg:* Bio. Z. **27**. 271. [1910].
[50] *Eder:* J. pr. **19**. 294. [1879].
[51] *Vogel:* Die chemischen Wirkungen des Lichtes. Leipzig [1874]. 254.
[52] *Baudisch:* B. **44**. 1009. [1911].
[53] *Ciamician* und *Silber:* B. **19**. 2899. [1886]. B. **34**. 1530. [1901].
[54] *Ciamician* und *Silber:* B. **44**. 1280. [1911]
[55] *Ciamician* und *Silber:* B. **40**. 2415. [1907].
[56] *Ciamician* und *Silber:* B. **38**. 3813. [1905]. B. **39**. 4343. [1906].
[57] *Ciamician* und *Silber:* B. **35**. 1992. [1902].
[58] *Ciamician* und *Silber:* loc. cit. [56]. B. **38**. 1176. [1905].
[59] *Ciamician* und *Silber:* loc. cit. [57].
[60] *Engler* und *Weißberg:* B. **31**. 3046. [1899].
[61] *Wiesner:* D. **266**. 67. 181. [1892].

§ 6.

[1] *Czapek:* Biochemie der Pflanzen. Jena [1905].
de Saussure: Recherches chimiques sur la végétation. [1804]. 42. Ostwalds Klassiker Nr. 15. S. 27.
Tatum: Phil. Mag. [1817]. 42.
Boussingault: Agronomie. **3**. 378. [1864].
Schloesing: C. r. **115**. 881. 1017. [1892]. **117**. 756. 813. [1893].
[2] *Baeyer:* B. **3**. 63. [1870])
[3] *Polacci:* Botan. Literaturbl. **1**. 14. [1903].
[4] *Benrath:* A. **382**. 222. [1911].
[5] *Tréboux:* Flora. [1903]. 73.
Bouilhac: C. r. **135**. 1369. [1902].
Windisch: L. V. St. **55**. 241. [1901].
Bokorny: Ch. Z. **27**. 525. [1903].
[6] *Inghilleri:* H. **71**. 105. [1911].
[7] *Boehm:* Bot. Z. [1883]. 36.
Meyer: Bot. Z. [1885]. 435.
[8] *Timiriaseff:* C. r. 110. 1346. [1890].
Reinke: Bot. Z. [1884]. 1.
Bonnier und *Mangin:* C. r. **102**. 123. [1886].
[9] *Becquerel:* C. r. **79**. 185. [1874].
Timiriaseff: C. r. **100**. 851. [1885].
[10] *Richter:* Rev. gén. Bot. **14**. 151. [1902].
[11] *Pfeffer:* Pflanzenphysiologie. 2. Aufl. [1897]. I. 331.
[12] *Liebig:* A. **44**. 66. [1843].
Ballo: B. **17**. 6. [1884].
Schmoeger: B. **12**. 753. [1879].
Erlenmeyer: B. **10**. 634. [1877].
[13] *Baur:* Ph. Ch. **63**. 683. [1908].
[14] *Kraus:* Abh. Naturf. Ges. Halle. **16**. [1886].
[15] *de Vries:* Bot. Z. [1884]. 22.
[16] *Benrath:* A. **382** 222. [1911].
[17] *Schimper:* Flora. [1890]. 73.
[18] *Baudisch:* B. **44**. 1009. [1911].
[19] *Benrath:* J. pr. 84. 324. [1911].

[20] *Ciamician* und *Silber:* B. **38**. 1671. [1905].
[21] *de Saussure:* loc. cit. [1].
[22] *Byk:* Ph. Ch. **49**. 641. [1904].
Padoa: R. A. L. (5). **18**. II. 390. [1910].

§ 7.

[1] *Warburg:* W. (4). **13**. 464. [1903].
[2] Vgl. *Ahrens:* Handbuch der Elektrochemie. Stuttgart.
[3] Vgl. die Arbeiten von *Harries* über Ozonide, beginnend B. [1902].
[4] *Berthelot* und *Gaudechon:* C. r. **150**. 1690. [1910].
Stoklasa und *Zdobnický:* Ch. Z. 34. 945. [1910].
[5] *Löb:* Z. El. Ch. **12**. 282. [1906]
— C. [1906]. II. 692.
Losanitsch: B. **42**. 4394. [1909].
[6] *Löb:* B. **41**. 87. [1908].
[7] *Losanitsch:* loc. cit. [5].
Löb: loc. cit. [5] u. [6].
[8] *Löb:* Bio. Z. **20**. 126. [1909].
[9] *Losanitsch:* B. **41**. 2683. [1908]. B. **40**. 4656. [1907].
[10] *Löb:* Z. El. Ch. **14**. 556. [1908].
de Hemptienne: Ph. Ch. **22**. 358. [1897].
[11] *Losanitsch:* loc. cit. [9].
[12] *Berthelot* und *Gaudechon:* C. r. **152**. 522. [1911].
[13] *Berthelot:* C. r. **124**. 528. [1897]. **126**. 775. [1898].
[14] *Giesel* und *Ackroyd:* Soc. **85**. 812 [1904].
[15] *Goldstein:* Naturf. **73**. II. **44**. [1901].
[16] *Elster* und *Geitel:* B. **36**. 1976. [1903]. W. **59**. 487. [1896].
Giesel: B. **30**. 156. [1897].
[17] *Curie:* C. r. **129**. 823. [1899].
[18] *Berthelot:* C. r. **133**. 659. [1901].
Hardy und *Willcock:* Ph. Ch. **47**. 347. [1904].
Jorissen und *Ringer:* C. [1905]. I. 501.
[19] *G. C. Schmidt:* Ph. Ch. **51**. 248. [1905].
— W. (4). **9**. 703. [1902].
[20] *Wien:* W. **65**. 446. [1898].
[21] *Kohlschütter:* Z. El. Ch. **17**. 393. [1911].
[22] *v. Dechend* und *Hammer:* Naturf. Ges. Freiburg. **18**. 127. [1910].

§ 8.

[1] *Alsberg:* C. [1871]. 338.
[2] *Heumann:* B. **7**. 750. [1874].
[3] *Stobbe:* B. **44**. 960. [1911]
[4] *Gros:* Ph. Ch. **37**. 157. [1901].
[5] *Friedländer:* B. **42**. 765. [1909].
[6] *Chevreul:* D. **65**. 63. [1837].
[7] *Joffre:* Bull. Soc. chim. **49**. 860. [1888].
[8] *Oglobin:* Z. a. Ch. **12**. 230. [1896].
[9] *Abney* und *Russell:* Phot. News. [1889]. 349.
[10] *Vogel:* W. **43**. 449. [1891].
[11] *Liesegang:* Phot. Arch. [1893]. 338.
[12] *Baudisch:* Ch. Z. **35**, 1141. [1911].

13 *Scheurer:* Phot. Arch. [1892]. 281. [1893]. 322.
— Färber-Ztg. [1890/91]. 153.
Löwenthal: Handbuch der Färberei. [1900]. Bd. II. 1300.
Erban: Ch. Z. **35**. 1253. [1911].
14 *Eibner:* Ch. Z. **35**. 753. 774. 786. [1911].
15 *Phipson:* Chem. N. **43**. 283. [1880]. **44**. 73. [1881].
16 *Ostwald:* Malerbriefe. Leipzig [1904]. 106.
17 *Ostwald:* Malerbriefe S. 46.
18 *Munkert:* Die Normalfarben, Beitrag zur Technik der Malerei für Techniker und Künstler. Stuttgart [1905].
19 *Löwenthal:* Handbuch der Färberei der Spinnfasern. Berlin [1900].

Autorenverzeichnis zur Literaturangabe des vierten Teiles.

Fünfter Teil.

Übersicht über die Kinetik und Statik photochemischer Reaktionen.

Einteilung und allgemeine Bemerkungen.

Wenn man in ein Reaktionsgemisch eine neue Substanz hineinbringt und dadurch eine Umsetzung bewirkt, so nimmt diese Substanz entweder an der Reaktion teil, ist also nachher in dem Gemisch nicht mehr vorhanden, oder sie wirkt katalytisch, ohne durch die Reaktion nachweisbar verändert zu werden. Ähnlich verhalten sich Energiemengen, die man zu einem System hinzufügt. Entweder gehen sie in das Gemisch ein und bringen eine endoenergetische Reaktion zustande, oder sie ermöglichen, gleichsam katalytisch, einen exoenergetischen Vorgang.

Erwärmen wir z. B. Stickstofftetroxyd, so verwandelt es sich in das energiereichere Stickstoffdioxyd. Erwärmen wir dagegen ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff, so bildet sich unter den geeigneten Versuchsbedingungen das energieärmere Wasser. Zu beiden Reaktionen ist Wärme nötig. Während sie aber im ersten Fall in chemische Energie verwandelt wird, die zurückgewonnen werden kann, geht sie im zweiten Fall mit der Substanz keine Verbindung ein, wirkt also katalytisch.

Auch bei photochemischen Reaktionen ist ähnliches beobachtet worden. Das Licht wirkt entweder katalytisch, indem es exothermische Reaktionen auslöst oder beschleunigt, oder es wandelt sich in chemische Energie um, die aufgespeichert werden kann.

Nun ereignet es sich oft, daß die beim Erwärmen eines Systems vor sich gehende endotherme Reaktion beim Abkühlen in umgekehrter Richtung verläuft, so daß der

Anfangszustand wieder hergestellt wird. Dasselbe ist auch bei endoenergetischen Lichtreaktionen die Regel. Die Mehrzahl derselben ist umkehrbar, so daß sich bei bestimmter Intensität der Belichtung ein Gleichgewichtszustand einzustellen pflegt. Dieser Reaktionsverlauf bildet die Regel. Nicht umkehrbare endoenergetische Lichtreaktionen sind äußerst selten.

Dem Gesagten entsprechend wollen wir die Lichtreaktionen einteilen in:

I. nicht umkehrbare Reaktionen,

II. umkehrbare Reaktionen.

Über die Versuchsanordnung, welche für die beiden Untergruppen dieselbe ist, kann man folgende allgemeine Angaben machen.

Will man die Geschwindigkeit einer Lichtreaktion messend verfolgen, so muß man sich zunächst über die Natur der verfügbaren Lichtquellen einige Kenntnis zu verschaffen suchen. Erfolgreiche Untersuchungen kann man nur dann anstellen, wenn man eine an wirksamen Strahlen reiche, konstante Lichtquelle zur Verfügung hat. Das Sonnenlicht ist zu quantitativen Untersuchungen nicht geeignet, weil es in seiner Intensität zu stark wechselt. Man ist also auf künstliche Lichtquellen angewiesen, deren wichtigste kurz aufgezählt werden sollen.

Die Flammen, die beim Verbrennen von Gasen auftreten, sind nicht leicht konstant zu halten, da nicht nur der Druck des ausströmenden Gases, der sich leicht regulieren läßt, sondern auch die Beschaffenheit der Atmosphäre von großem Einfluß auf ihre chemische Helligkeit ist. Gewöhnliche Leuchtgasflammen sind sehr arm an wirksamen Strahlen; besser eignen sich die Auerbrenner, die aber auch noch recht schwache Wirksamkeit zeigen. Bei seinen aktinometrischen Versuchen nahm *Bunsen* eine Flamme aus Kohlenoxyd (S. 88). Als später Acetylen billig hergestellt werden konnte, benutzte man dessen Flamme zu manchen Versuchen mit gutem Erfolg. Auch ein Gemisch von Stickoxydul und vergastem Schwefelkohlenstoff ist wegen des Reichtums seiner Flamme an ultravioletten Strahlen zur Verwendung vorgeschlagen worden. Die Entwickelung von schwefliger Säure beim Verbrennungsprozeß verbietet aber die Anwendung dieser Flamme in den Laboratoriumsräumen.

Allen Gasflämmen ist der Übelstand gemeinsam, daß man sie nicht sehr groß nehmen kann, weil sie sonst flackern. Die Lichtmenge, die sie liefern ist demnach gering, und außerdem sind auch die kräftigsten Gasflammen arm an chemisch wirksamen Strahlen, weshalb man sie nur zu sehr empfindlichen Reaktionen gebrauchen kann.

Besser verwendbar sind elektrische Lichtquellen. Gewöhnliche Glühlampen sind ihrer Form wegen unzweckmäßig. Ein gutes Glühlicht dagegen gibt die Nernstlampe, deren Intensität durch den metallischen Vorschaltwiderstand ziemlich konstant gehalten wird. Sie strahlt das Licht des sichtbaren Spektrums lückenlos aus, liefert aber keine ultravioletten Strahlen. Will man mit diesen operieren, so muß man zu Bogenlampen greifen.

Die gewöhnlichen Kohlenbogenlampen werden mit Strömen von 15—20 Ampère gespeist und sind regulierbar. Will man stärkere Ströme, bis zu 100 Ampère verwenden, so versagen die gewöhnlichen Reguliervorrichtungen. Man ist dann auf Regulierung mit der Hand oder mittels eines Uhrwerks angewiesen. Der Kohlebogen ist reich an ultravioletten Strahlen, von denen ihm allerdings die äußersten fehlen. Will man auf diese nicht verzichten, so bedient man sich der Metallbogenlampen, von denen die Quecksilberlampe bei weitem die handlichste ist. Diese Lampe, bei welcher der Lichtbogen in Quecksilberdampf übergeht, bedarf eines evakuierten Glasmantels. Das ist ein Nachteil, weil gewöhnliches Glas die ultravioletten Strahlen fast völlig absorbiert. Man hat sich daher bemüht, Glassorten herzustellen, die für diese Strahlen durchlässig sind. Das Uviolglas von *Schott* und Gen. in Jena läßt Ultraviolett hindurch bis 300 μμ, und das Quarzglas von *Heraeus* in Hanau absorbiert ultraviolette Strahlen überhaupt nicht. Immerhin handelt es sich bei den glühenden Metalldämpfen um ein Linienspektrum, das von ihnen ausgesandte Licht ist also unvollständig. Will man das Licht strahlenreicher machen, so benutzt man statt des reinen Quecksilbers Amalgam.

Das Spektrum des reinen Quecksilbers besteht aus folgenden Strahlen, deren Intensität, die in willkürlichem Maße angegeben ist, von *Ladenburg* bolometrisch bestimmt worden ist. Man erkennt aus dieser Tabelle, daß die ultravioletten und violetten Strahlen, welche die chemischen

Wirkungen hervorrufen, zusammen bedeutend energieärmer sind als der chemisch indifferentere sichtbare Teil des Spektrums.

Farbe	Wellenlänge in $\mu\mu$	Intensität
rot	695	—
orange	615	—
gelb	579	30
hellgrün	546	43
blaugrün	492	3
blau	436	31
violett	408, 405	16
ultraviolett	366	23
»	312	15
»	297	5
»	270	1
»	265	3
»	253	7
»	bis 200	—

Die Lampe hat unbegrenzte Brenndauer, und ihre Intensität ist in einem gleichmäßig temperierten Raum bei gleichmäßiger Stromstärke, die bis 8 Ampère betragen darf, längere Zeit hindurch ziemlich konstant. Vor dem Gebrauch muß man sie einige Zeit brennen lassen, damit sich das Temperaturgleichgewicht einstellen kann. Allmählich nimmt die Leistungsfähigkeit der Lampe ab, weil das Quarzglas seine Transparenz für ultraviolette Strahlen mehr und mehr verliert.[1]

Hat man nun die zur Untersuchung einer Reaktion geeignete Lichtquelle ausgesucht, so muß man eine zweckmäßige Apparatur zusammenstellen. Wenn man auch zur qualitativen Erforschung photochemischer Umsetzungen nur ganz einfache Hilfsmittel nötig hat, so bedarf es doch zur quantitativen Untersuchung des gesamten verfeinerten Rüstzeuges der modernen physikalisch-chemischen Methoden, die in geeigneter Weise abgeändert werden müssen. Thermostaten, Rührapparate in den verschiedensten Formen, Vorrichtungen zum Einleiten von Gasen werden häufig verwandt. Das Fortschreiten der Reaktion wird nach den gewöhnlichen analytischen oder physikalischen Methoden bestimmt, die den einzelnen Fällen angepaßt werden müssen.

Am liebsten wird man natürlich das Fortschreiten der Reaktion titrimetrisch verfolgen, wenn die zu untersuchende Mischung diese Art der Analyse zuläßt. Gravimetrische Bestimmungen sind meistens unbequem und zeitraubend, weshalb sie nur selten angewandt werden. Wenn ein gefärbtes Gemisch infolge der Reaktion farblos wird, so kann man die Geschwindigkeit in der Weise feststellen, daß man die Zeit mißt, die bis zum Entfärben verschieden konzentrierter Lösungen verstreicht. In einzelnen Fällen wird auch das Colorimeter gute Dienste leisten.

Wenn das System während der Reaktion homogen bleibt, kann man die Reaktionsgeschwindigkeit aus der Dichteänderung der Lösung berechnen. Die Dichte ändert sich nämlich proportional der Konzentration der reagierenden Substanzen. Natürlich ist diese Methode nur anwendbar, wenn keine Nebenreaktionen stattfinden, was nur in den seltensten Fällen zutrifft.

Im Gegensatz dazu ist die Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der sich die Leitfähigkeit ändert, ein gutes Mittel, die Reaktionsgeschwindigkeit eines photochemischen Vorgangs zu ermitteln. Natürlich ist diese Methode nur bei leitenden Systemen anwendbar.

In den meisten Fällen nimmt in einem lichtempfindlichen System die Leitfähigkeit beim Belichten zu.[2] Besonders ist das bei Elektrolyten der Fall, weil die Anzahl der Jonen zunimmt.[3] Die Halogene liefern mit dem schwach dissoziierten Wasser und mit organischen Lösungsmitteln Halogenwasserstoff, Ferrichlorid geht mit oxydierbaren organischen Verbindungen in Ferrochlorid und Chlorwasserstoff über, usw. Ausnahmen von dieser Regel sind selten. Daß die Leitfähigkeit von Chlorsilber beim Belichten größer wird[4], ist vorauszusehen, da ein Teil des Chlorsilbers in Silber verwandelt wird. In ähnlicher Weise geben Gold- und Quecksilberoxyd Sauerstoff ab, und die Metalle bleiben als gute Leiter zurück. Quecksilberoxydul verwandelt sich in das Metall und das Oxyd, Quecksilberchlorür in das Metall und das Chlorid. Schwefeldioxyd geht in wäßriger Lösung in Schwefelsäure und Schwefel über. Bleioxyd verwandelt sich in Gegenwart von Sauerstoff in Mennige und Bleisuperoxyd, die bedeutend besser leiten als das Oxyd. Selen, Tellur und Phospor gehen

in besser leitende Modifikationen über. Die Zahl der Beispiele läßt sich beliebig vergrößern.

Aus der Veränderung der Leitfähigkeit hat man in einzelnen Fällen chemische Reaktionen erschlossen, die man ohne dieses Hilfsmittel wahrscheinlich übersehen hätte.[5] Ein Beispiel dafür bietet die Hydrolyse von Platinchlorid im Licht. Die Leitfähigkeit einer Lösung dieses Salzes nimmt im Dunkeln langsam, im Licht rasch zu, wobei die Farbe von Gelb in Orange übergeht. Als eine $^1/_{100}$-normale Lösung die Grenze der Leitfähigkeit erreicht hatte, wurde sie auf $^1/_{1000}$-normal verdünnt. Diese Lösung vergrößerte im Licht wieder ihre Leitfähigkeit, die einem Maximalwert zustrebte. Die Lösung wird also immer reicher an freier Säure, während das Platin sich als kolloidales Oxyd durch Opaleszenz und das Tyndallphänomen zu erkennen gibt.

Ein anderes interessantes Problem ist durch Leitfähigkeitsmessungen seiner Lösung näher gebracht worden, nämlich die Frage nach den Vorgängen, die beim Belichten der Chromatgelatine stattfinden. Es ist zweifellos, daß das Bichromat oxydierend wirkt, wobei nach *Eders*[6] Angaben zuerst Monochromat, dann Chromoxyd und schließlich Chromichromat entsteht:

$$K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + K_2O + 3\,O,$$
$$K_2O + K_2Cr_2O_7 = 2\,K_2CrO_4,$$
$$2\,K_2CrO_4 = Cr_2O_3 + 2\,K_2O + 3\,O,$$
$$K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3 = Cr_2CrO_6 + K_2CrO_4.$$

Die Jonengleichung dieses Vorganges läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$4\,K^{\cdot} + 2\,Cr_2O_7'' = 4\,K^{\cdot} + 2\,CrO_4'' + Cr_2O_3 + 3\,O.$$

Die Jonenkonzentration des Systems wird also nicht verändert, und obwohl die Leitfähigkeit des Chromations etwas größer ist als die des Bichromations, so nimmt doch die Leitfähigkeit der Chromatgelatine beim Belichten ab.[7] Man kann diese Erscheinung erklären, wenn man annimmt, daß bei dem Prozeß die Jonenwanderung dadurch gehemmt wird, daß das Chromoxyd die Gelatine koaguliert und ihr so die Durchlässigkeit für die wandernden Jonen in merkbarem Grade raubt.

§ 1.

Nicht umkehrbare Lichtreaktionen.

Je nachdem das lichtempfindliche System infolge der Einwirkung der Strahlung ärmer oder reicher an Energie wird, unterscheidet man bei den vollständig verlaufenden Prozessen exothermische und endothermische Reaktionen.

Da aber die meisten endothermischen Lichtreaktionen umkehrbar sind, so sollen sie in § 2 im Zusammenhang besprochen werden, während hier zunächst nur auf die vollständig verlaufenden exothermischen Prozesse Rücksicht genommen wird.

Exothermische Lichtreaktionen.

Man kann die exothermischen Lichtreaktionen in zwei Gruppen einteilen; zu der ersten gehören solche, welche im Dunkeln nicht verlaufen und nur durch das Licht ausgelöst werden, zu der zweiten solche, welche im Dunkeln langsam fortschreiten, durch Licht aber beschleunigt werden. Die zur ersten Gruppe gehörigen hat man «reine», die zur zweiten zu zählenden «katalytische» exothermische Lichtreaktionen genannt.

Diese Gegenüberstellung ist nicht glücklich gewählt, weil man keinen Grund hat anzunehmen, daß das Licht auf langsam von selbst verlaufende Prozesse in anderer Weise beschleunigend einwirken sollte als auf solche, die in Dunkeln nicht vor sich gehen. Nennt man also die durch Licht beschleunigten Reaktionen katalytische, so muß man den durch Licht ausgelösten dieselbe Bezeichnung geben. Es fragt sich nur, ob man überhaupt dazu berechtigt ist, die durch Licht beeinflußten exothermischen Vorgänge zu den katalytischen zu zählen.

Wenn wir in dieser Hinsicht die Wirksamkeit des Lichtes mit derjenigen der katalytischen Substanzen vergleichen, so erkennen wir, daß wir über den Mechanismus der Reaktionen noch fast gar nichts wissen. Bei den katalytischen Substanzen kann man meistens umkehrbare Zwischenreaktionen vermuten, derart, daß zum Schluß die ursprüngliche Substanz wieder vorhanden ist. Bei dem Licht ist die Annahme unmöglich, denn wenn das Licht

einen Stoff verändert — seinen «Lichtinhalt» vergrößert —, so geht es in chemische Energie über. Die «Aktivierung» der Moleküle könnte einem solchen Prozeß entsprechen. Wenn dann aber die aktiven Moleküle weiter aufeinander einwirken und den vorher aufgenommenen Lichtinhalt wieder abgeben, dann kann dieser nicht in Licht zurückverwandelt werden, das dieselbe Wellenlänge wie das eingestrahlte besitzt, sondern er wird entweder in Wärme oder in Licht von anderer Wellenlänge übergeführt.

Man ist lange Zeit darüber im Unklaren gewesen, welcher Bestandteil des in das System hineinfallenden wirksamen Lichtes die Reaktion hervorruft. Es ist nämlich zunächst fraglich, ob das von den Reaktionskomponenten optisch extingierte Licht zu dieser Wirkung ausreicht, oder ob von dem optisch nicht absorbierten Licht ein Teil zu der chemischen Reaktion verwandt wird. Versuche schienen zuerst die zweite Möglichkeit als die richtige hinzustellen[1], denn bei der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff wurde eine deutliche chemische Extinktion neben der optischen aufgefunden. Später aber hat man erkannt, daß diese Versuche mit einem Fehler behaftet waren, und daß weder bei dieser[2] noch bei den anderen Reaktionen[3], die daraufhin untersucht worden sind, eine die Fehlergrenze überschreitende chemische Extinktion wahrzunehmen ist. Wenn also die Reaktion dadurch zustande kommt, daß Licht zunächst zu einem endothermischen Prozeß, der «Aktivierung» der Moleküle verbraucht, dann aber bei einem darauffolgenden Vorgang, der eigentlichen Reaktion, wieder abgegeben wird, so kann nur das optisch absorbierte Licht diese Umwandlung erfahren. Läßt man aber die Verwandlung des Lichtes in dieser Form nicht gelten und spricht von einem Resonanzphänomen, so kann auch hierbei nur das absorbierte Licht diese Resonanz hervorrufen. Eine experimentelle Entscheidung darüber, welche Anschauung die richtige ist, läßt sich also nicht erbringen.

Für unsere Betrachtung ist es auch gleichgültig, ob das System durch einen endothermischen Prozeß oder durch Resonanz in den reaktionsfähigen Zustand übergeführt — aktiviert — wird. Wichtig ist nur, daß die in Form von Licht in das System hineingesandte Energie dasselbe wieder vollständig verläßt. In dieser Hin-

sicht ist die Analogie mit den katalytischen Substanzen vollkommen, und wir sind wohl berechtigt, die durch Licht angeregten oder beschleunigten Reaktionen katalytische Lichtreaktionen zu nennen.

Welcher Art nun die Umwandlung ist, welche die Moleküle bei ihrer Aktivierung erleiden, läßt sich nicht ermitteln. Jedenfalls scheint sie von der durch Wärme bewirkten verschieden zu sein, weil der Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen sehr klein ist. Innerhalb weiter Temperaturintervalle aktiviert also dieselbe Lichtmenge nahezu dieselbe Anzahl von Molekülen. Während der Temperaturkoeffizient für 10° in dem Intervall zwischen 0° und 100° bei den gewöhnlichen Dunkelreaktionen 2,5—3,0 beträgt, ist er bei Lichtreaktionen von 1 wenig verschieden. Folgende Tabelle gibt die Koeffizienten einiger genau studierter Lichtreaktionen.[4]

Reaktionen	Autor	Temperaturkoeffizient pro 10°
$2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$	Weigert	1,07
Oxalsäure + $FeCl_3$	Lemoine	1,02
Styrol → Metastyrol	„	1,34
Oxalsäure + $HgCl_2$	Eder — Valenta	1,19
Anthracen	Luther — Weigert	1,21
Benzol + Cl_2	Slator	1,05
$H_2 + Cl_2$	Bevan	1,21
$2\,HJ + O$	Plotnikow	1,39
Chinin + CrO_3	Goldberg	1,04
$SO_2 + O$	Coehn — Becker	1,20
Bromsilbergelatine	Lumière	1,03
	Schellen	1,00
		Mittel: 1,14

Diesen kleinen Koeffizienten besitzen sowohl die als «reine» Lichtreaktionen bezeichneten Prozesse als auch diejenigen, welche auch im Dunkeln verlaufen, im Licht dagegen beschleunigt werden. Bei diesen muß man aber zwei Reaktionen auseinanderhalten: die Dunkelreaktion, die durch das Licht ungestört weitergeht und den ihr eigenen großen Temperaturkoeffizienten beibehält, und die Lichtreaktion mit dem kleinen Temperaturkoeffizienten. Das Charakteristische dieser Prozesse ist also nicht die katalytische Wirkung des Lichtes, weil diese ja auch bei

den reinen Lichtreaktionen stattfindet, sondern die Vereinigung der Lichtreaktion mit der von ihr unabhängigen Dunkelreaktion.

Man kann demnach die reinen den gemischten katalytischen Lichtreaktionen gegenüberstellen, wenn man unter letzteren diejenigen versteht, welche im Dunkeln verlaufen und durch Licht beschleunigt werden. Diese Unterscheidung hat sich als zweckmäßig erwiesen, obwohl sie — streng genommen — schwierig durchgeführt werden kann. Denn es ist nicht leicht, zwischen einem sehr langsam und einem gar nicht verlaufenden Prozeß die Grenze zu ziehen.

Man hat nun zunächst geglaubt, aus dem Reaktionsverlauf ein Argument dafür herleiten zu können, daß diese Unterscheidung naturgemäß sei. Während nämlich die reinen Lichtreaktionen proportional der aufgenommenen Lichtmenge fortschreiten, also — wenigstens scheinbar — dem Massengesetz nicht gehorchen, ändert sich die Geschwindigkeit gemischter Reaktionen angenähert proportional den wirkenden Massen.

Daß aber auch diese Unterscheidung nur gradueller, nicht prinzipieller Natur ist, geht aus folgender Überlegung hervor:

Von einer konstanten Lichtquelle strahlt in der Zeiteinheit eine konstante Lichtmenge in das lichtempfindliche System hinein. Diese Lichtmenge vermag in der Zeiteinheit eine konstante Anzahl von Molekülen zu aktivieren, die dann in sekundärem Prozeß aufeinander einwirken. «Was wir messen, ist also nicht die Geschwindigkeit der eigentlichen Lichtreaktion, sondern die einer komplizierten Reaktionsfolge.»[5] Ist die Aktivierungsgeschwindigkeit gering, d. h. ist die Anzahl der in der Sekunde aktivierten Moleküle sehr klein im Vergleich mit der Menge der überhaupt vorhandenen, dann stehen für die sekundäre Reaktion jederzeit gleich viele Moleküle zur Verfügung. Wenn aber die Konzentration der reagierenden Moleküle konstant ist, dann ist es auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die sekundäre Reaktion wird um so unabhängiger von der primären sein, je mehr Moleküle letztere in der Zeiteinheit zu aktivieren vermag. Ist die verfügbare Lichtmenge so groß, daß sofort das ganze System aktiviert

wird, dann folgt die sekundäre Reaktion dem Massengesetz in reiner Form. Je homogener also das wirksame Lichtfeld ist, um so deutlicher tritt das Massengesetz hervor.

Man erkennt hieraus, daß man theoretisch durch Abänderung der Lichtstärke die Ordnung der Reaktion variieren kann. Praktisch aber ist man immer an bestimmte Dimensionen der Apparate und an bestimmte Lichtstärken gebunden, so daß bei den meisten Prozessen die Herstellung eines homogenen Lichtfeldes nicht möglich ist. Jedenfalls ist es unzweckmäßig, auf die Verschiedenheit der Reaktionsordnung eine Systematik der Lichtreaktionen zu gründen, da man die dazu notwendige Bedingung, als welche sich das Arbeiten im homogenen Lichtfelde erwiesen hat, nur in seltenen Fällen erfüllen kann.

Ähnliche Übergänge von Reaktionen erster zu solchen «nullter» Ordnung sind auch bei Vorgängen beobachtet worden, die im Dunkeln verlaufend durch eine katalytische Substanz beschleunigt werden. Wenn nämlich die Menge des Stoffes, der umgewandelt werden soll, im Vergleich mit der Menge des Katalysators sehr groß ist, so ist manchmal die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration des letzteren abhängig, während die Menge des Substrats ohne Einfluß ist.[6] Auch hier vermag die geringe Menge der Kontaktsubstanz nur eine beschränkte Anzahl von Molekülen in der Zeiteinheit zu «aktivieren», so daß die Konzentration der Moleküle, die reagieren können — also auch die Reaktionsgeschwindigkeit — innerhalb weiter Grenzen konstant bleibt.

Bei den katalytischen Lichtreaktionen spielen stoffliche Katalysatoren eine große Rolle. Man hat sowohl die Einwirkung positiver als auch negativer Katalysatoren studiert. Letztere vermögen den Prozeß zu verlangsamen, manchmal auch völlig zu hemmen. Unter der Einwirkung des Lichtes aber werden die Katalysatoren häufig zerstört, so daß ihr Einfluß verschwindet, und die reine Lichtwirkung zutage tritt. Andererseits ist in vielen Fällen beobachtet worden, daß während der Reaktion ein Katalysator gebildet wird, der entweder die Lichtreaktion oder die Dunkelreaktion oder beide beeinflußt. Bei der Besprechung der einzelnen Prozesse soll auf diese Besonderheiten hingewiesen werden.

Je nach der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches beobachtet man nun häufig eine Vereinigung der verschiedenen Lichtreaktionen miteinander oder mit Dunkelreaktionen, so daß eine reiche Mannigfaltigkeit von Reaktionstypen entsteht. Die am häufigsten beobachteten sind folgende:

a) Reine Lichtreaktionen: Sie verlaufen nur im Lichte und hören im Dunkeln auf.

b) Gemischte Lichtreaktionen: Sie verlaufen im Lichte rascher als im Dunkeln, in beiden Fällen mit individueller Geschwindigkeit.

c) Kombinierte Lichtreaktionen: Die Reaktion verläuft stufenweise. Die erste Stufe ist eine gemischte, die zweite eine reine Lichtreaktion.

d) Gekuppelte Lichtreaktionen: Die bei der Lichtreaktion entstehenden Substanzen reagieren rein chemisch mit anderen in dem System vorhandenen Stoffen.

e) Lichtreaktionen in Gegenwart stofflicher Katalysatoren.

Reine Lichtreaktionen.

Reaktionen, die nur im Licht, nicht im Dunkeln verlaufen, sind in großer Zahl beobachtet worden. Die scheinbare Reaktionsordnung hängt von der Homogeneität des wirksamen Lichtfeldes ab. Die meisten reinen Lichtreaktionen, die sich im festen oder im flüssigen System abspielen, sind «nullter» Ordnung, während in gasförmigen, wenig absorbierenden Systemen das Massengesetz mehr oder weniger in die Erscheinung tritt. Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen.

Eisenchlorid oxydiert organische Substanzen wie Alkohol, Weinsäure usw. im Dunkeln nicht[7], im Licht dagegen mit beträchtlicher Geschwindigkeit. Will man diese bestimmen, so kann man chemische und physikalische Methoden verwenden. Man kann die Menge des noch vorhandenen Ferrisalzes jodometrisch bestimmen, wenn die Reaktionsprodukte nicht auf Jodwasserstoff einwirken. Die Aldehyde, die Oxydationsprodukte der Alkohole, oxydieren aber z. T. Jodwasserstoff, man muß in diesem Fall zu physikalischen Methoden greifen. Man kann z. B. die Zeit bestimmen, nach welcher die Reaktion

eben beendet ist, das Gemisch also seine gelbe Farbe verloren hat.

Auf diese Weise wurde geprüft, mit welcher Geschwindigkeit Eisenchlorid durch Äthylalkohol reduziert wird. Je 3 g Eisenchlorid wurden in 100, 200, 400 usw. bis 3200 ccm Alkohol aufgelöst, und gleich große Mengen der Lösungen in gleich dimensionierten Quarzröhrchen belichtet. Es zeigte sich, daß sich die Zeiträume, innerhalb deren die Lösungen entfärbt wurden, zueinander verhielten wie die Konzentrationen der Lösungen, daß also die in der Zeiteinheit umgewandelten Mengen immer denselben Wert hatten, unabhängig von der Konzentration. In folgender Tabelle bedeutet c die Konzentration der Lösungen, wobei die der verdünntesten gleich 1 gesetzt ist, t die Zahl der Minuten, die bis zur Entfärbung der Lösung verstrichen sind, t/c die Zeit, die zur Entfärbung der Konzentrationseinheit nötig war.

c	t	t/c
1	21	21
2	39	19,5
4	75	19,8
8	155	19,4
16	305	19,1
32	637	19,9

Die Intensität der Quecksilber-Quarzlampe konnte während der Versuchszeit als nahezu konstant angesehen werden. Bei den Lösungen geringer Konzentration tritt der Einfluß der «photochemischen Induktion» stärker hervor als bei höheren. Das erklärt sich daraus, daß der in den Flüssigkeiten aufgelöste Sauerstoff einen Teil des jeweils entstandenen Ferrosalzes wieder zu Ferrisalz oxydiert. Es ist klar, daß diese Wirkung in verdünnteren Lösungen relativ stärker hervortritt als in konzentrierteren.

In ähnlicher Weise wie durch Alkohol wird Eisenchlorid auch durch andere organische Substanzen wie Oxalsäure, Weinsäure usw. reduziert. In diesen Fällen kann man den Reaktionsverlauf titrimetrisch verfolgen.[8] In einer Lösung, die in 100 ccm 15 g Weinsäure und

3,2 g Eisenchlorid enthielt, verlief z. B. die Reduktion folgendermaßen:

t	Δ	100 . Δ/t
20	0,27	1,35
50	0,60	1,20
84	1,05	1,31
101	1,20	1,19
287	3,59	1,25
350	4,45	1,27
		Mittel: 1,26

In dieser Tabelle bedeutet t die Zeit, die vom Beginn der Reaktion an bis zu der entsprechenden Analyse verlaufen ist, Δ die Anzahl von ccm Thiosulfat, die zur Zeit t weniger verbraucht wurden, als zu Anfang der Reaktion, Δ/t die Anzahl ccm Thiosulfat, die pro Minute weniger verbraucht wurde als bei Beginn der Reaktion. Man erkennt, daß dieser Wert in weiten Grenzen konstant ist.

Der Reduktion des Eisenchlorids durch organische Substanzen verläuft in allen Stücken analog die Verseifung der Monochloressigsäure durch Wasser[9], die im Sinne der bekannten Gleichung

$$CH_2Cl \cdot COOH + H_2O = CH_2(OH) \cdot COOH + HCl$$

vor sich geht.

Da sich die Leitfähigkeit der Lösung im Verlauf der Reaktion stark erhöht, so kann man die Änderung der Leitfähigkeit als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit annehmen. Als z. B. eine 0,6 prozentige Lösung geprüft wurde, ergaben sich die in folgender Tabelle wiedergegebenen Werte.

t	$\lambda \cdot 10^5$	$\Delta \cdot 10^5$	$\Delta/t \cdot 10^7$
0	1135	—	—
38	1154	17	45
63	1168	31	49
90	1189	52	58
120	1203	66	55
255	1314	177	69
285	1325	188	66
315	1345	209	66
345	1369	232	67

In dieser Tabelle bedeutet t die Anzahl der Minuten, die bei der entsprechenden Bestimmung seit Beginn der Belichtung verflossen sind, λ die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen, Δ die Zunahme der Leitfähigkeit seit dem Beginn der Belichtung und Δ/t die Zunahme der Leitfähigkeit pro Minute, die als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit angesehen werden kann.

Deutlich erkennt man auch bei dieser Reaktion, daß die Geschwindigkeit anfangs ansteigt und nach einiger Zeit konstant bleibt. Von welcher Verunreinigung diese Induktionswirkung herrührt, läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen.

Die oben beschriebenen Reaktionsgemische haben eine sehr große Absorptionsfähigkeit für die chemisch wirksamen Strahlen gemeinsam. Die Reaktion verläuft nur in einer äußerst dünnen Flüssigkeitsschicht. Stellt man beispielsweise ein enges mit dem Gemisch gefülltes Rohr in ein weiteres, das dieselbe Flüssigkeit enthält, so geht nur in letzterem die Reaktion vor sich, während der Inhalt des ersteren unverändert bleibt.

Wenn es nun nicht gelingt, in diesen Lösungen ein auch nur einigermaßen homogenes Lichtfeld zu erzeugen, so kann man voraussehen, daß in noch stärker absorbierenden Flüssigkeiten, wie Farbstofflösungen, das Lichtfeld völlig inhomogen sein, jede in ihnen vor sich gehende reine Lichtreaktion also der auffallenden Lichtmenge proportional verlaufen muß.

Diese Vermutung ist in folgender Weise als richtig erkannt worden.[10] Kollodiumhäutchen, die mit Farbstoffen wie Cyanin, Lepidincyanin, Pinacyanol, Pinaverdol, Chinaldincyanin, Pinachrom usw. gefärbt waren, wurden auf einem Deckglase durch ein Spektrum der Nernstlampe beleuchtet An den Absorptionsstellen wurden die Farben ausgebleicht. Wird die eine Hälfte des Häutchens von einer Nernstlampe aus der Entfernung von 100 cm, und die andere Hälfte aus der Entfernung von 10 cm beleuchtet, und zwar so, daß die erste Lampe unbehindert wirken kann, die zweite dagegen durch eine undurchsichtige rasch rotierende Scheibe abgeblendet ist, aus der ein Sektor von 0,01 der Fläche ausgeschnitten ist, so bleichen beide Hälften gleich schnell aus. Die auf die Farbstoffe auffallenden Lichtmengen sind einander

gleich, da die Intensitäten der auffallenden Strahlen sich zueinander wie 1 : 100 verhalten, im zweiten Fall aber nur ein Hundertstel der Gesamtstrahlung zur Wirkung kommt.

Gemischte Lichtreaktionen.

Die bisher besprochenen Reaktionen verlaufen im Dunkeln nicht, sondern sie werden erst durch das Licht ausgelöst. Zur Aktivierung weniger Moleküle ist eine große Lichtmenge nötig, weshalb das Lichtfeld völlig inhomogen ist. Anders verhalten sich gemischte Reaktionen, die auch im Dunkeln vor sich gehen, durch Licht aber beschleunigt werden. Da sie spontan verlaufen, so kann man vermuten, daß nur wenig Lichtenergie zur Aktivierung der einzelnen Moleküle notwendig ist, daß also durch Belichten eine große Menge derselben in den wirksamen Zustand versetzt wird. Der Reaktionsverlauf wird also teilweise durch das Massengesetz bestimmt.

Während es nahezu gelungen ist, in schwach absorbierenden Gasen ein homogenes Lichtfeld zu erzeugen, erscheint es noch fraglich, ob es möglich ist, Flüssigkeiten völlig gleichmäßig zu belichten. Man kann also voraussehen, daß in den schon infolge ihrer größeren Dichte stärker absorbierenden flüssigen Systemen das Massengesetz nicht so rein zum Ausdruck kommt wie in gasförmigen, deren Dichte gering ist.

Als Beispiel für die Gültigkeit des Massengesetzes bei Reaktionen in gasförmigen Systemen kann die Zersetzung des Jodwasserstoffs[11] dienen:

$$HJ = H + J.$$

Da nur ein Molekül sich zersetzt, so gilt die Gleichung der Reaktionen erster Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x),$$

oder integriert

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}.$$

Hat man eine konstante Lichtquelle zur Verfügung, so läßt man ihre Strahlen gleichmäßig auf mit dem Gas gefüllte Glaskugeln einwirken und titriert zu bestimmten Zeiten das ausgeschiedene Jod. Damit sich das Jod nicht

an den belichteten Glaswänden abscheidet, taucht man die Kugeln zur Hälfte in kaltes Wasser, wodurch man erreicht, daß das Jod zu den kalten Stellen hinübersublimiert. Kleine Fehler sind aber auch bei dieser Anordnung unvermeidlich, so daß man aus zahlreichen Versuchen das Mittel nehmen muß.

Kann man nicht mit konstanter Lichtquelle arbeiten, so muß man aktinometrisch die relative Menge m der Lichtenergie bestimmen, die bei jedem Versuche das Reaktionsgemisch getroffen hat. Die Reaktionsgleichung lautet dann

$$\frac{dx}{dm} = k(a - x).$$

Die mit Hilfe dieser Gleichung ermittelten Konstanten stimmen genügend miteinander überein, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, in welcher die Ergebnisse einer im Sonnenlicht ausgeführten Versuchsreihe wiedergegeben sind:

m	t	k
0,936	0,668	0,510
0,832	0,629	0,518
0,732	0,577	0,514
0,597	0,492	0,493
0,490	0,435	0,506
0,333	0,338	0,538
0,203	0,190	0,451
0,104	0,117	0,519.

Als im homogenen Lichtfelde verlaufende Reaktion zweiter Ordnung sei die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor zu Phosgen[12] angeführt:

$$CO + Cl_2 = COCl_2,$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit im homogenen Lichtfeld ist

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x),$$

wenn a und b die Anfangskonzentrationen von Kohlenoxyd und von Chlor, x die zur Zeit t umgesetzte Menge derselben bedeuten. Integriert lautet die Gleichung

$$k = \frac{1}{t(a - b)} \ln \frac{(a - x)b}{(b - x)a}.$$

Da sich das System bei der Reaktion kontrahiert, so kann man deren Verlauf an einem empfindlichen Manometer verfolgen. Selbstverständlich muß man die wegen der Wärmewirkung des Lichts notwendigen Korrekturen sorgfältig vornehmen. Wenn man in Quarzgefäßen arbeitet, so ist die Geschwindigkeit, die eine Acetylenlampe der Reaktion erteilt, zur Messung ausreichend. Durch geeignete Reguliervorrichtungen kann man die Lichtstärke der Lampe genügend konstant halten, was mit Hilfe einer Thermosäule nachgewiesen wird.

Sieht man von den Werten ab, die in die Induktionszeit fallen, so ergibt sich eine ausreichende Konstanz der Werte von k.

Auch Reaktionen, die in Lösung vor sich gehen, können dem Massengesetze entsprechend verlaufen, wenn das Lichtfeld genügend homogen ist. Je nach der Natur des Vorgangs und der Versuchsanordnung werden die dabei gestellten Bedingungen in höherem oder geringerem Maße erfüllt sein.

Als Beispiel für eine solche Reaktion wollen wir die Oxydation von Jodwasserstoff[13] durch Sauerstoff in wäßriger Lösung besprechen. Die Umwandlung geht vor sich im Sinne der Gleichung

$$2\,HJ + O = H_2O + J_2.$$

Wenn man die Konzentration von Jodwasserstoff im Vergleich mit der des Sauerstoffs sehr groß nimmt, so verläuft die Reaktion als solche erster Ordnung, die Geschwindigkeit nimmt also proportional der Sauerstoffkonzentration ab.

Nennen wir ϑ die Zeit der Einwirkung, C_0 die Konzentration des Sauerstoffs zu Beginn der Reaktion, $C\vartheta$ zur Zeit ϑ, so ergibt sich die Geschwindigkeit der Umsetzung wie

$$\frac{dc}{d\vartheta} = K(C_0 - c) \text{ oder}$$

$$k = \frac{1}{\vartheta} \cdot \ln \frac{C_0}{C_0 - c}.$$

Die Werte von c findet man aus der äquivalenten Menge ausgeschiedenen Jods, das mittels Thiosulfats leicht titrimetrisch bestimmt werden kann. Im Dunkeln ver-

läuft die Reaktion ziemlich langsam, der Temperaturkoeffizient für 10⁰ beträgt 2,86.

Die Belichtung wurde mit einer Uviollampe vorgenommen, deren Entfernung verändert werden konnte.

Einen Anhalt darüber, wie sich die Geschwindigkeit mit der Belichtung ändert, ergibt sich aus folgenden Tabellen, welche die Ergebnisse von Versuchen enthalten, die — abgesehen von der Belichtung — unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden.

Versuch I. Dunkelheit.

ϑ	$C \cdot 10^3$	$K \cdot 10^4$
0	1,125	—
120	0,925	7,1
300	0,675	7,4
420	0,550	7,4
540	0,450	7,4
		Mittel 7,3.

Versuch II. Lampenabstand 10 cm

ϑ	$C \cdot 10^3$	$K \cdot 10^4$
0	1,325	—
5	1,125	142
15	0,725	174
18	0,650	172
20	0,600	172
23	0,525	174
26	0,450	180
30	0,375	183
33	0,325	185
		Mittel 173.

Versuch III. Sonnenlicht, Juli, 3 Uhr Nachm.

ϑ	$C \cdot 10^3$	$K \cdot 10^4$
0	1,187	—
2	0,862	695
5	0,512	730
10	0,225	722
		Mittel 716.

Man erkennt, in wie hohem Maße die Lichtreaktion die Dunkelreaktion überwiegt. Quantitative Versuche

über den Einfluß der Belichtung haben ergeben, daß die Geschwindigkeit sich der Intensität der Belichtung proportional ändert. Weiterhin hat sich gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient um so kleiner wird, je stärker die eigentliche Lichtwirkung hervortritt. Deutlich geht aus den Versuchen hervor, daß sich nur die Geschwindigkeit, nicht die Ordnung der Reaktion bei der Belichtung ändert.

Den oben angeführten analoge Resultate ergab die Untersuchung der Oxydation von Chininsulfat durch Chromsäure in wäßriger Lösung.[14] Die Reaktion verläuft im Dunkeln mit merklicher, aber sehr geringer Geschwindigkeit, während sie durch Licht so stark beschleunigt wird, daß man sie bequem messen kann.

Wenn man die beiden reagierenden Stoffe in nahezu äquivalenten Mengen verwendet, so verläuft die Reaktion nach der zweiten Ordnung gemäß der Gleichung

$$\frac{dc}{dt} = K \cdot J \cdot C_{\text{Chinin}} \cdot C_{\text{Chromsäure}}.$$

Nimmt man dagegen eine Komponente in großem Überschuß, so ändert sich die Geschwindigkeit proportional der Konzentration der anderen Komponente.

Der Temperaturkoeffizient ist klein, er beträgt pro 10^0 etwa 1,06.

Unter den katalytischen Lichtreaktionen nehmen die Photochlorierungen[15] einen breiten Raum ein. Genau untersucht wurde die Chlorierung von Benzol in Gegenwart zahlreicher Katalysatoren. Es ist als zweifellos erkannt worden, daß die dabei auftretenden Reaktionen dem Massenwirkungsgesetze gehorchen, und daß der Temperaturkoeffizient sehr klein ist, etwa 1,05 pro 10^0 beträgt. Da aber zwei Reaktionen:

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl \text{ und}$$
$$C_6H_6 + 3\,Cl_2 = C_6H_6Cl_6,$$

nebeneinander verlaufen können, da ferner Spuren von katalytisch wirkenden Substanzen, z. B. Sauerstoff, die Geschwindigkeit stark verändern[16], so sind die experimentellen Schwierigkeiten bei diesen Untersuchungen sehr groß und trotz eifriger Arbeit noch nicht völlig überwunden.

Kombinierte Lichtreaktionen.

Die bisher besprochenen Prozesse waren einfacher Natur. Es wurde aber schon früher darauf hingewiesen, daß photochemische Stufenreaktionen keine Seltenheit sind. Die Stufen können nun beide dem einfachen oder auch dem gemischten Typus angehören. Es kommt aber auch vor, daß die erste Stufe eine gemischte, die zweite eine reine Lichtreaktion repräsentiert. In diesem Falle spricht man von einer kombinierten photochemischen Reaktion.

Einen solchen Verlauf zeigt die Einwirkung von Brom auf leicht oxydierbare Säuren wie Oxalsäure, Weinsäure usw.[17]

Das Brom wird bei diesen Reaktionen, die auch im Dunkeln langsam verlaufen, zu Bromwasserstoff reduziert. An diesen lagert sich Brom an unter Bildung des Jons Br'_3. Ist dieser Punkt erreicht, so hört die Reaktion im Dunkeln auf, während sie im Licht langsam fortschreitet, derart, daß alles Br'_3-Jon in Br'-Jon verwandelt wird. Während nun die Umwandlung von Br_2 in Br'_3 anscheinend dem Massengesetz gehorcht (S. 250), verläuft diejenige von Br'_3 in Br' als reine Lichtreaktion unabhängig von der Konzentration an Br'_3.

Folgender Versuch möge das Gesagte erläutern. 15 g Weinsäure und 1 g Brom wurden in 100 ccm Wasser aufgelöst. Je 10 ccm der Lösung wurden in aus demselben Glasrohr verfertigten, zugeschmolzenen Reagenzröhrchen auf einer vertikal gestellten rotierenden Scheibe vor der Quecksilberlampe belichtet. In bestimmten Zeitintervallen t wurde der Inhalt titrimetrisch untersucht. Jedes Röhrchen zeigte einen Unterschied des Bromgehalts Δ gegen das vorher geprüfte.

Während der in der Zeiteinheit hervorgebrachte Unterschied Δ/t anfangs stark abnahm, wurde er bald konstant: die gemischte Reaktion war in eine reine übergegangen.

t	Δ	100·Δ/t
20	1,83	9,2
20	1,67	8,4
20	0,94	4,7
20	0,80	4,0
20	0,66	3,3
20	0,82	4,1
20	0,60	3,0
20	0,68	3,4.

Gibt man dagegen von Anfang an Bromionen in die Lösung hinein, so daß sämtliches Brom als Br'_3 vorhanden ist, so verschwindet in der Zeiteinheit immer dieselbe Menge Brom. Als eine Lösung von 15 g Weinsäure, 2,6 g HBr und 1 g Brom in 100 ccm Wasser belichtet wurde, ergaben sich folgende Werte:

t	Δ	100·Δ/t
35	0,23	0,66
60	0,65	0,70
123	1,55	0,73
101	2,20	0,64
87	2,76	0,64.

Gekuppelte Lichtreaktionen.

Man kann ein Reaktionsgemisch so zusammensetzen, daß seine Bestandteile im Dunkeln nicht aufeinander einwirken, daß aber eine im Lichte darin entstehende Substanz rein chemisch mit einer der ursprünglichen Komponenten reagiert. Diese Art von Reaktionen, die man «gekuppelte Lichtreaktionen» nennt, ist häufig beobachtet und sorgfältig untersucht worden.

Als Beispiele können die bei dem Lichtpausverfahren stattfindenden Prozesse dienen. Im Lichte wird dabei Ferriion zu Ferroion reduziert, und dieses bildet sekundär mit Ferricyanion einen unlöslichen Niederschlag.

Von besonderem Interesse ist eine Gruppe gekuppelter Reaktionen, die man unter dem Namen «scheinbar umkehrbare» oder «pseudoreversible» Lichtreaktionen [18] zusammengefaßt hat. Es handelt sich dabei in den meisten Fällen um eine photochemische Reduktion, die durch den Sauerstoff der Luft im Dunkeln wieder rückgängig gemacht wird.

Als Beispiel sei die Reduktion von Eisensalzen in Gegenwart von Sauerstoff genannt. Eisenchlorid wird bekanntlich von Alkohol und ähnlichen Substanzen im Licht zu Chlorür und Salzsäure reduziert, und dieses Gemisch geht im Dunkeln an der Luft wieder in Chlorid und Wasser über. Wenn auch das Chlorid auf diese Weise wieder erscheint, so ist doch der Endzustand des Systems von dem Anfangszustand ganz verschieden. Während nämlich anfangs Chlorid und Alkohol darin vorhanden ist, enthält es zum Schluß Chlorid, Aldehyd und Wasser. Die Umkehrbarkeit des Prozesses wird also nur dadurch vorgetäuscht, daß das Chlorid regeneriert wird. Auch der Energiegehalt des Systems ändert sich, und zwar wird er geringer, weil sowohl die Lichtreaktion als auch die Dunkelreaktion exothermisch verlaufen.

Setzen wir nun voraus, daß das Reduktionsmittel sowohl als auch der Sauerstoff in beliebig großen Mengen im System vorhanden sind, dann kann sich ein scheinbarer Gleichgewichtszustand einstellen, bei dem ebensoviel Chlorid reduziert wie Chlorür oxydiert wird. Die Geschwindigkeit der Reduktion ist wie die Versuche gezeigt haben (S. 229) konstant und in weiten Grenzen unabhängig von der Konzentration, während die Oxydationsgeschwindigkeit sich proportional der Masse des vorhandenen Chlorürs ändert. Die tatsächliche Bildungsgeschwindigkeit des Chlorürs läßt sich also durch die Gleichung ausdrücken:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = K_L - K'x,$$

worin x die zur Zeit ϑ vorhandene Chloridmenge, K_L die Geschwindigkeitskonstante der Lichtreaktion, K' die der Oxydationsreaktion bedeutet. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Lichtintensität unverändert bleibt.

Da nun der Sauerstoff eine so große Rolle im Leben der Geschöpfe spielt, so ist häufig die Gelegenheit dazu geboten, daß photochemische Reduktionsprozesse im Tier- und Pflanzenreich durch die Wirkung des Sauerstoffs scheinbar umgekehrt werden.

Bei den Vorgängen in der Retina des Auges[19] und in etiolierten Pflanzenkeimlingen[20] beim Belichten scheint dieser Fall realisiert zu sein.[18]

«Das Auge ist im wesentlichen ein kompendiöses sich rasch einstellendes chemisches Photometer (Aktinometer). Die Bedingung der raschen Einstellung ohne Nachwirkungen setzt voraus, daß die Produkte der photochemischen Reaktion dauernd schnell entfernt werden. Dies könnte bei irreversiblen photochemischen Vorgängen etwa durch Fortdiffusion geschehen, würde aber einen sehr großen Materialverbrauch, resp. ein sehr entwickeltes Kanalisationssystem bedingen, was der Forderung der Kleinheit widerspricht. Wesentlich ökonomischer arbeiten die pseudoreversiblen photochemischen Vorgänge, denn hier wird eins der Produkte der photochemischen Reaktion an Ort und Stelle auf chemischem Wege fortgeschafft, und die Diffusion hat nur die Aufgabe, die definitiv verbrauchten Stoffe nachzuliefern, resp. die definitiven Reaktionsprodukte zu entfernen. Am sparsamsten arbeiten natürlich die wirklich reversiblen photochemischen Vorgänge, denn hier findet überhaupt kein dauernder Stoffverbrauch statt. Sie scheinen trotzdem in der lebenden Natur keine große Rolle zu spielen. Die Bedingung der raschen Einstellung, d. h. der Freiheit von Nachwirkungen, ist für den Organismus außerordentlich wichtig und wird unter den wirklich reversiblen photochemischen Vorgängen nur schwer zu finden sein.»[18]

Man könnte annehmen, sowohl in den etiolierten Pflanzenkeimen als auch auf der Netzhaut wirke das Licht reduzierend auf die lichtempfindliche Substanz, gleichzeitig aber sei in dem Reaktionsgemisch genügend Sauerstoff vorhanden, der das ursprüngliche Produkt regeneriere. Den ersten Prozeß (A) nennen die Physiologen Dissimilation, den anderen (B) Assimilation.

Man kann vermuten, daß die Dissimilation im inhomogenen Lichtfelde verläuft, und daß ihre Geschwindigkeit nur von der Intensität der Belichtung abhängt:

$$V_A = K_1 \cdot J,$$

wobei J die Belichtungsintensität darstellt.

Die Geschwindigkeit der Assimilation wird dagegen von der Belichtung nicht beeinflußt und ist nur abhängig von der Konzentration des vorhandenen Dissimilationsproduktes x.

$$V_B = K_2 \cdot x.$$

Die Geschwindigkeit, mit der die Dissimilation verläuft, ist also gleich der Differenz von V_A und V_B.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = V_A - V_B = K_1 \cdot J - K_2 \cdot x.$$

Da zu Beginn der Reaktion $x = o$ ist, so kann man für minimale Lichtwirkung das Produkt $K_2 \cdot x$ gegen $K_1 \cdot J$ vernächlässigen, so daß die Gleichung übergeht in

$$\frac{dx}{d\vartheta} = K_1 \cdot J \text{ oder } x = K_1 \cdot J \cdot \vartheta.$$

Das heißt: Bei der Einwirkung sehr geringer Lichtmengen ändert sich die Menge des Dissimilationsproduktes proportional dem Produkt aus Lichtintensität und Zeit der Einwirkung.

Ist nun zur Minimalreizung der Sehsinnsubstanz eine bestimmte Menge Dissimilationssubstanz nötig, so wird zur Erzeugung dieser Minimalkonzentration immer dieselbe Energiemenge verbraucht, die sich als Produkt aus Lichtintensität und Zeit ihrer Einwirkung darstellt. Das ist aber mit anderen Worten das für Pflanzenkeimlinge und für die Netzhaut festgestellte Hyperbelgesetz: Das Produkt aus Lichtintensität und Dauer der Belichtung bei Minimalerregung ist konstant. Zur Erzeugung der Minimalmenge von Dissimilationsprodukt, die auf die Retina einen Reiz ausübt, bedarf es einer Lichtenergiemenge, die $1{,}21 \cdot 10^{-11}$ Erg entspricht.

Da weiterhin die Geschwindigkeit der Reaktion B der Menge des Dissimilationsproduktes proportional wächst, während die von A konstant bleibt, so werden bei einer bestimmten Konzentration die beiden Geschwindigkeiten gleich groß werden. Nennen wir die Konzentration des beim Gleichgewicht vorhandenen Dissimilationsproduktes ξ, so wird

$$K_1 \cdot J = K_2 \cdot \xi \text{ oder } \xi = \frac{K_1 \cdot J}{K_2}.$$

Die Maximalmenge ξ des Dissimilationsstoffes, die gebildet werden kann, ändert sich also der Lichtintensität proportional.

Wird J so klein, daß ξ den zum Minimalreiz erforderlichen Wert nicht erreicht, dann wird das Licht

nicht als Reiz empfunden, wie lange es auch einwirken mag. Nimmt man an, daß sich der Reiz proportional der vorhandenen Menge der Dissimilationssubstanz ändert, so ändert sich der Reiz den das Licht hervorbringt, seiner Intensität proportional.

Dieser Satz gilt aber nur für geringe Intensitäten. Die Gleichung ist nämlich unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Menge des lichtempfindlichen Stoffes unbegrenzt ist. Die in Wirklichkeit äußerst geringe Menge desselben bringt es mit sich, daß bei höheren Intensitäten die relative Zunahme der Reizwirkung immer geringer wird und asymptotisch dem absoluten Maximalwert zustrebt, der dann erreicht ist, wenn ξ gleich der im ganzen vorhandenen lichtempfindlichen Substanz geworden ist.

Es ist einleuchtend, daß die rein physiologischen Ermüdungserscheinungen mit Hilfe dieser Betrachtungen nicht erklärt werden können.

In ähnlicher Weise wie eine reine Lichtreaktion kann auch eine gemischte in eine pseudoreversible verwandelt werden. Das gelingt z. B. bei der bekannten Oxydation des Jodwasserstoffs durch Sauerstoff, wenn man dem System eine Substanz beimischt, die das entstehende Jod zu Jodwasserstoff reduziert.[18] Als zu diesem Zwecke geeignet hat sich phosphorige Säure erwiesen, die von Jod in wäßriger Lösung zu Phosphorsäure oxydiert wird:

$$H_3PO_3 + H_2O + 2\,J = H_3PO_4 + 2\,HJ.$$

Diese Reaktion verläuft rasch, und wird nicht durch Licht beeinflußt.

Sauerstoff vermag dagegen phosphorige Säure nicht zu oxydieren.

Wir haben in dem System zwei Vorgänge, die einander entgegen laufen:

$$\text{I.}\quad 2\,HJ + O = H_2O + 2\,J$$
$$\text{II.}\quad 2\,J + H_2O + H_3PO_3 = H_3PO_4 + 2\,HJ.$$

Reaktion I verläuft im Dunkeln so langsam, daß alles durch sie gelieferte Jod sofort wieder durch Reaktion II reduziert wird. Durch Belichten aber kann man die Geschwindigkeit des ersten Vorgangs derart steigern, daß sich ein Gleichgewicht einstellt, in dem eine meßbare Menge Jod ausgeschieden bleibt.

In Gegenwart reichlicher Mengen von phosphoriger Säure ändert sich die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion proportional der Jodkonzentration J[21]:

$$\frac{d(J)_2}{dt} = K_2 \cdot J,$$

die der ersten proportional dem Gehalt an Sauerstoff und der Intensität der Belichtung I:

$$\frac{d(J)_1}{dt} = K_1 \cdot I \cdot (^1/_2 O).$$

Da diese Reaktionen einander entgegenwirken, so ist die Geschwindigkeit, mit der tatsächlich Jod entsteht, gleich der Differenz ihrer Geschwindigkeiten:

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{d(J)_1}{dt} - \frac{d(J)_2}{dt} = K_1 \cdot I \cdot (^1/_2 O) - K_2 \cdot J.$$

Wenn die Konzentration des Sauerstoffs konstant gehalten wird, was man durch Einleiten desselben erreichen kann, so stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem $\frac{dJ}{dt} = O$ wird, also

$$K_1 \cdot I \cdot (^1/_2 O) = K_2 \cdot J,$$

oder, da $(^1/_2 O)$ konstant ist,

$$J = \frac{K_1}{K_2} \cdot I.$$

Die Dauerkonzentration des Jods beim Gleichgewichtszustand ändert sich demnach proportional der Lichtstärke und der Geschwindigkeit, mit der sich das Jod bildet, und umgekehrt proportional der Geschwindigkeit, mit der das Jod reduziert wird. Wenn man also K_1 und K_2 kennt, kann man J für wechselnde Lichtstärken berechnen. Nach etwa fünf Stunden ist das Gleichgewicht erreicht, wie folgender bei 30^0 ausgeführter Versuch zeigt:

t	J
0	0
60	0,60
120	1,05
180	1,30
300	1,60
420	1,75
∞	1,74 (ber. 1,71).

Lichtreaktionen in Gegenwart stofflicher Katalysatoren.

Wie in allen Zweigen der Chemie spielen auch in der Photochemie die Katalysatoren eine große Rolle. Spuren von Beimengungen können eine Lichtreaktion in hohem Maße beschleunigen oder verzögern. Während nun einzelne Katalysatoren während des Prozesses unverändert bleiben, werden andere bei der Reaktion erzeugt oder vernichtet. Schon früher (S. 117) wurde darauf hingewiesen, daß die photochemische Induktion darin besteht, daß ein negativer Katalysator zerstört wird. Einige Fälle, die diese Erscheinung besonders deutlich illustrieren, mögen hier erwähnt werden.

Das Ozon zersetzt sich bei niederen Temperaturen im Dunkeln nicht, auch nicht wenn es mit Licht des sichtbaren Teils des Spektrums bestrahlt wird. Geringe Mengen Chlor aber, die im Dunkeln unwirksam sind, ermöglichen die Zersetzung des Ozons im Lichte.[22]

Oxalsäure zerfällt in wäßriger Lösung in Gegenwart von Uransalzen im Sinne der Gleichung

$$C_2O_4H_2 = CO_2 + CO + H_2O.$$

In ähnlicher Weise wirken Ferrisalze auf die *Eder*sche Lösung ein.[23] Eine Lösung von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat ist nämlich nicht lichtempfindlich. Spuren von Eisenchlorid, die sich im Dunkeln indifferent verhalten, rufen im Lichte die Zersetzung des Gemisches hervor. Da die käuflichen Salze stets geringe Mengen von Eisensalzen enthalten, so hat man die Rolle, die diese bei der Reaktion spielen, lange Zeit übersehen.

Eine eigentümliche Art von Beschleunigung übt das Licht auf die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Blutlaugensalz aus.[24] Diese Reaktion geht auch im Dunkeln vor sich und es scheint, daß die kata-

lytische Wirkung des Blutlaugensalzes in abwechselnder Oxydation und Reduktion besteht, also etwa durch folgende Gleichungen beschrieben werden kann:

$$2K_4Fe(CN)_6 + H_2O_2 = 2KOH + 2K_3Fe(CN)_6$$
$$2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = 2K_4Fe(CN)_6 + O + H_2O.$$

Dieser Vorgang ist also nicht völlig, sondern nur scheinbar umkehrbar und kommt zur Ruhe, wenn alles Wasserstoffsuperoxyd zersetzt ist.

Läßt man nun auf eine mit Blutlaugensalz versetzte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd Licht einwirken, so wird die als Reaktion erster Ordnung verlaufende Zersetzung des Superoxyds beschleunigt. Nach Ablauf einer kurz bemessenen Induktionszeit erreicht sie eine maximale Geschwindigkeit, die sie dann auch im Dunkeln beibehält. Eine Insolation von nur einer Minute verzwanzigfacht, z. B. die Geschwindigkeit.

Die eigentliche Reaktion, d. i. die Zersetzung des Perhydrols, ist also nicht photochemischer Natur. Die Tätigkeit des Lichtes besteht offenbar darin, daß es entweder einen hemmenden Katalysator wegschafft oder einen beschleunigenden erzeugt. Da Wasserstoffsuperoxyd besonders von kolloidalen Substanzen katalysiert wird, so lag es nahe, an die Bildung einer solchen zu denken. Es käme etwa kolloidales Eisenoxyd in Betracht. Diese im ganzen einleuchtende Erklärung hat folgenden Nachteil: Wenn tatsächlich kolloidale Substanzen die Beschleunigung hervorrufen, so sollte man vermuten, daß diese proportional der Menge des Kolloides zunehme. Da aber die photochemischen Reaktionen, besonders im inhomogenen Lichtfelde, langsam verlaufen, so sollte man eine meßbare Induktionszeit bei dieser Reaktion vermuten. Die Maximalgeschwindigkeit tritt aber fast momentan ein. Eine andere Möglichkeit wäre allerdings die, daß schon die geringsten Spuren des Kolloids die maximale Zersetzung bewirken könnten.

Nimmt man andererseits an, daß ein in sehr kleinen Mengen in dem Gemisch vorhandener Katalysator die Umsetzung hemmt, daß dieser Katalysator aber durch Licht zerstört wird, so läßt sich das plötzliche Auftreten der Maximalgeschwindigkeit vielleicht noch ungezwungener erklären. Es fehlt allerdings bisher ein Anhaltspunkt

dafür, welches dieser vermutete negative Katalysator sein könnte.

Einen gleichfalls auf den ersten Anblick befremdlichen Verlauf nimmt die Oxydation von Jodoform durch Sauerstoff.[25] Es ist schon seit geraumer Zeit bekannt, daß Jodoformlösungen im Lichte Jod ausscheiden, daß aber dieser Prozeß nur in Gegenwart von Sauerstoff vor sich geht.

Später zeigte sich, daß eine Lösung von Jodoform in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln beständig ist, im Lichte aber und beim Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff zersetzt wird, wobei die Flüssigkeit purpurfarbig wird und die Jodreaktion mit Stärke gibt. Gibt man Salze mit einwertigem Jon, z. B. Chloride oder Chlorate zu der Lösung hinzu, so wird auch im Dunkeln in der Kälte Jod ausgeschieden. Desgleichen nimmt die Oxydation, die im Lichte einmal eingeleitet ist, im Dunkeln mit verminderter Geschwindigkeit ihren Fortgang. Ähnlich wie Licht wirken auch Kathoden- und Röntgenstrahlen, so daß man eine Lösung von Jodoform in reinem Chloroform als sehr empfindliches Reagens auf chemisch wirksame Strahlen verwenden kann. Bei sehr tiefen Temperaturen (—45°) verliert diese Lösung ihre Lichtempfindlichkeit fast vollständig.[26]

Die rein chemische Untersuchung[27] ergab, daß Jodoform in Gegenwart von Sauerstoff im Licht zu Jod, Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zersetzt wird im Sinne der Gleichungen:

$$\begin{aligned} CHJ_3 + O &= COJ_2 + HJ, \\ COJ_2 &\rightleftarrows CO + J_2, \\ 2HJ + O &= H_2O + J_2, \\ 2CHJ_3 + 5O &= 2CO_2 + H_2O + 3J_2. \end{aligned}$$

Wollte man nun die Kinetik dieses Vorgangs studieren, so müßte man zunächst die Frage zu beantworten suchen, welcher Art der katalytische Einfluß ist, von welchem der Prozeß beherrscht wird. «Bei Zimmertemperatur geht die Reaktion im Dunkeln nicht. Nach der Belichtung schreitet sie auch im Dunkeln weiter fort, aber mit geringerer Geschwindigkeit. Das bedeutet, daß wir es hier nicht mit einer reinen photokatalytischen

Reaktion zu tun haben, bei der nach dem Verdunkeln die Geschwindigkeit Null oder auch vor der Belichtung der Dunkelreaktion gleich ist.» Ist die Reaktion einmal in Gang gebracht, dann läuft sie im Dunkeln mit bestimmter Geschwindigkeit weiter, die dann beim Belichten wieder stark erhöht wird. Nachdem also das Gemisch, das sich im Dunkeln zunächst nicht verändert, kurze Zeit belichtet worden ist, spielt sich darin eine gewöhnliche «gemischte Lichtreaktion» ab.

Will man nun feststellen, in welchem Grade das Licht diesen Prozeß beschleunigt, so muß man vergleichbare Zustände wählen, besonders in bezug auf die Konzentration der beiden reagierenden Komponenten. Sauerstoff löst sich nur in sehr geringer Menge in den zur Verwendung kommenden Lösungsmitteln. Leitet man ihn also in genügend raschem Strome durch die Lösung hindurch, so erhält man seine Konzentration konstant. Praktisch konstant für die Dauer des Versuchs kann man auch die Konzentration des Jodoforms wählen, wenn man dieselbe sehr viel größer nimmt als diejenige des Sauerstoffs. Auf diese Weise drückt man die Ordnung der Reaktion auf Null herab, so daß im Dunkeln die Ausscheidung des Jods der Reaktionszeit proportional fortschreitet, und dasselbe auch im Licht stattfindet, wenn dessen Intensität konstant gehalten wird. Auf diese Weise ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit im Licht zu derjenigen im Dunkeln leicht zu ermitteln, wenn man die nach bestimmter Zeit ausgeschiedene Jodmenge titriert.

Der Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion beträgt für die Differenz von 10^{0} 2,6. Aber auch bei der Lichtreaktion ist er ziemlich hoch, je nach der Anfangstemperatur schwankt sein Wert zwischen 1,4 und 1,7.

Die Natur des Lösungsmittels hat auf die Reaktionsgeschwindigkeit großen Einfluß. In den leichter oxydierbaren derselben, wie Alkohol, Aceton, Essigester wird in der Zeiteinheit bedeutend weniger Jod ausgeschieden als in den indifferenteren, wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

Welcher Art nun der hemmende Katalysator ist, der anfangs die Reaktion völlig verhindert, durch Kochen und Belichten des Reaktionsgemisches aber zerstört oder entfernt wird, ist noch nicht aufgeklärt. Versuche ähnlicher

Art wie die von *Chapman* und *Burgess* ausgeführten, durch welche als Ursache der photochemischen Induktion bei Chlorknallgas Ammoniak erkannt worden ist (s. S. 119), werden wohl auch hier zum Ziele führen.

Man kann sich vorstellen, daß es auch photochemische Prozesse gibt, bei denen, eines der Reaktionsprodukte den Vorgang katalytisch beschleunigt oder verzögert. Eine solche Reaktion ist die hydrolytische Spaltung von Chloroform[28] in wäßrig-alkoholischer Lösung, im Sinne der Gleichung

$$HCCl_3 + 2\,H_2O = HCOOH + 3\,HCl.$$

Die während der Verseifung entstehende Salzsäure wirkt als positiver Katalysator beschleunigend auf die Reaktion ein.

Wie Chlorwasserstoff bei der Verseifung des Chloroforms beschleunigend wirkt, verzögert er andere Reaktionen, z. B. die Zersetzung des Chlorwassers[29] im Licht (s. S. 79). Man muß bei diesem Vorgang zwischen der Dunkel- und der Lichtreaktion unterscheiden. Im Dunkeln stellt sich nämlich ein Gleichgewicht ein zwischen den Bestandteilen:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H' + Cl' + HClO^{30},$$

während im Licht die Zersetzung weitergeht im Sinne der Gleichung:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2.$$

Chlorionen wirken verzögernd auf diese Reaktion ein[31], die unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht umkehrbar ist. Schon in Normalsalzsäure aufgelöstes Chlor wird überhaupt nicht mehr zerlegt.

Nehmen wir nun an, daß das Lichtfeld in der Lösung völlig inhomogen ist, dann wird die Zersetzung des Chlorwassers bei konstanter Lichtquelle der Zeit proportional verlaufen. Von der sehr langsam vor sich gehenden Dunkelreaktion kann zunächst abgesehen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird aber um einen Betrag verringert, der proportional dem Gehalt an Chlorion steigt. Nennen wir nun die Chlorionkonzentration zu Beginn der Umwandlung c, ihre Zunahme während der Reaktion x, die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung a, die der Verzögerung b, so besteht die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = a - b(c + x),$$

$$\frac{dx}{dt} = a - bc - bx,$$

a — bc ist konstant, es sei gleich d gesetzt:

$$\frac{dx}{d - bx} = dt$$

oder wenn $\frac{d}{b} = k$ wird,

$$\frac{dx}{k - x} = dt \cdot b,$$

oder integriert $-\ln(k - x) + C = t \cdot b$.

Ist $t = o$, dann ist auch $x = o$

$$\ln \frac{k}{k - x} = t \cdot b,$$

$$\text{oder konst.} = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{k}{k - x}.$$

k läßt sich folgendermaßen bestimmen: wenn die Reaktion beendet ist, wird die Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt} = o$; nennen wir die in diesem Zeitpunkte gebildete Salzsäuremenge ξ, so wird

$$a - bc = b\xi \text{ oder } k = \xi.$$

Demnach wird

$$\text{konst.} = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{\xi}{\xi - x}.$$

Die Chlorkonzentration ist also auf die Geschwindigkeit ohne Einfluß. Nur dann, wenn die Reaktion eben zu Ende geht, wenn also ξ gleich der Anfangskonzentration des Chlors ist, ist die Reaktionsgleichung erster Ordnung scheinbar erfüllt. Für geringere und größere Konzentrationswerte dagegen fällt auch diese scheinbare Gültigkeit des Massengesetzes fort.

Rein chemisch läßt sich die verzögernde Wirkung der Chlorionen in der Weise erklären, daß man annimmt,

elementares Chlor vereinige sich mit Chlorionen zu komplexen Jonen, etwa Cl'_3. Da nun auch bei anderen flüssigen Systemen, in denen bei der Lichtreaktion das Massengesetz zu gelten scheint, nämlich bei der Oxydation des Jodwasserstoffs durch Sauerstoff (S. 234) und der Einwirkung von Brom auf organische Säuren (S. 237), Halogen und Halogenwasserstoff in wechselnden Mengen nebeneinander auftreten, so kann man auch bei diesen vermuten, daß der Grund für die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich in der Bildung des komplexen Jons zu suchen ist, während die Abnahme der Konzentration wie bei allen Reaktionen im inhomogenen Lichtfelde, nur von geringem Einflusse ist. Die Geltung des Massengesetzes wird dadurch vorgetäuscht, daß die Abnahme einer Reaktionskomponente und die Bildung des komplexen Jons innerhalb gewisser Grenzen einander proportional verlaufen.

§ 2.

Umkehrbare Lichtreaktionen.

Eine umkehrbare Lichtreaktion kommt dann zustande, wenn ein endothermischer photochemischer Prozeß mit einem umgekehrt verlaufenden Dunkelprozeß vereinigt ist. Ob es endothermische Lichtreaktionen gibt, die sich nicht umkehren lassen, ist bisher nicht festgestellt worden. Über den Verlauf dieser Reaktionen gibt folgende Betrachtung Aufschluß.

Lichtenergie, Wärme und Elektrizität können in chemische Energie umgewandelt werden. Die thermische Dissoziation von Gasen und die Elektrolyse von Salzen sind solche endoenergetischen Prozesse. Da sich bei der Elektrolyse jedes Salzmolekül mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge verbindet, so ist die Geschwindigkeit dieses Vorganges abhängig von der Menge Elektrizität, die in der Zeiteinheit in das System hineingebracht wird. Das Massengesetz ist also ohne Geltung.

Ebenso verlaufen endoenergetische Lichtreaktionen im inhomogenen Lichtfelde. Zur Umwandlung jedes Moleküls ist eine bestimmte Energiemenge notwendig, weshalb die Geschwindigkeit der Reaktion nur von der Lichtmenge

abhängt, die in der Zeiteinheit von der Lichtquelle geliefert wird. Es gilt also die Reaktionsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot J,$$

wenn x die zur Zeit t umgewandelte Substanzmenge und J die Intensität des auf das System einwirkenden Lichtes bedeutet.

Bei den endoenergetischen thermischen Prozessen dagegen sind alle im System vorhandenen Moleküle auf derselben Temperatur, alle befinden sich demnach in demselben Zustande chemischer Aktivität. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist demnach bei gegebener Temperatur von der Konzentration der wirkenden Stoffe abhängig.

Dieselbe Betrachtung läßt sich auf endothermische Lichtreaktionen im homogenen Lichtfelde anwenden. Da auch bei ihnen alle vorhandenen Moleküle gleichmäßig «aktiviert» sind, so gehorcht die Geschwindigkeit dem Massenwirkungsgesetz.

Versuche, den «Nutzeffekt» der Lichtenergie bei solchen Reaktionen theoretisch zu ermitteln, sind in einzelnen Fällen ausgeführt worden.[1] Es fehlt aber noch an Versuchsmaterial, welches gestattet, die Richtigkeit der vorgeschlagenen Gleichungen zu prüfen.

Der wichtigste endoenergetische Prozeß, der sich auf der Erdoberfläche vollzieht, ist die Kohlensäureassimilation in den Pflanzen, bei welcher die Lichtenergie der Sonne in chemische Energie umgewandelt wird. Allerdings ist der Bruchteil des auf die assimilierenden Teile auffallenden Lichtes, das zu dieser Reaktion verwandt wird, äußerst klein. Der größte Teil des Sonnenlichtes wird überhaupt nicht absorbiert, ein anderer Teil geht in Wärme über und wird so zur Verdunstung von Wasser verbraucht, und nur ein kleiner Rest nimmt an dem endoenergetischen Prozesse teil. Folgende Berechnungen geben einen Anhaltspunkt über die Energiemengen, die auf diese Weise in den Pflanzen aufgespeichert werden können.

Versuche haben gezeigt[2], daß in 1 qm Blattoberfläche von Nerium Oleander in der Sekunde 0,000535 g Stärke gebildet wird. Da nun die Verbrennungswärme von 1 g Stärke 4100 kal. beträgt, so entspricht die zur Bildung

der oben erwähnten Stärkemenge nötige Lichtenergie 2,2 kal. An einem hellen Sommertage beträgt aber die auf 1 qm auffallende Menge der Sonnenstrahlung pro Sekunde rund 330,0 kal. Es wird also weniger als 1 % dieser Energie zu chemischer Arbeit verbraucht. Zu ähnlichen Resultaten haben auch Forschungen geführt, die mit anderen Pflanzen angestellt wurden.

Will man die Menge der aufgenommenen Kohlensäure bestimmen[2], so kann man diese Messung entweder direkt vornehmen, oder man kann sie aus der Zunahme der organischen Trockensubstanz berechnen. Beide Methoden sind in Anwendung gekommen. Im zweiten Fall erhält man nur den Wert der zu einem gewissen Zeitpunkt vorhandenen Assimilate. Tatsächlich wurde viel mehr Kohlensäure assimiliert; ein großer Teil der dabei gebildeten Substanzen ist aber bei der Sauerstoffatmung wieder oxydiert worden. An hellen Tagen ist dieser Betrag aber relativ gering. Die Menge der Assimilationsprodukte pro Flächeneinheit ist bei den verschiedenen Pflanzen verschieden groß. Man hat berechnet, daß 1 ha Landes im Durchschnitt jährlich etwa 6700—6800 kg organischer Trockensubstanz hervorbringt und 1 ha Waldes etwa 11000 kg Kohlensäure verbraucht. Diese ungeheuren Mengen von Kohlensäure werden durch das Atmen von Pflanzen und Tieren, durch Verwesungsprozesse, das Verbrennen von Kohle, die in früheren Erdperioden entstanden ist, und schließlich durch Ausströmungen aus Vulkanen wieder nachgeliefert.

In unseren Tagen wird auf der Erde zweifellos mehr Kohlensäure erzeugt als verbraucht, eine Anreicherung der Atmosphäre an diesem Gas ist also wahrscheinlich.

Außer der genannten ist eine große Zahl endothermischer Lichtreaktionen bekannt. In den meisten Fällen sind aber die dabei entstehenden energiereichen Systeme nicht stabil. Sie sind bestrebt, in den Anfangszustand zurückzukehren. Zwei Reaktionen verlaufen also im entgegengesetzten Sinne, und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Es ist denkbar, daß die rückläufige Reaktion unter allen Umständen, also auch im Dunkeln, verläuft, oder daß sie durch eine andere Lichtart als die endoenergetische Reaktion ausgelöst wird, oder schließlich daß dieselbe Lichtart die endoenergetische Reaktion hervor-

ruft, und die rückläufige katalysiert. Als einfachsten Fall wollen wir zunächst einen endoenergetischen Prozeß besprechen, der unter dem Einfluß derselben Strahlengattung, die ihn hervorbringt, wieder rückgängig gemacht wird.

Gleichgewichte im homogenen Lichtfelde.

Die erste Bedingung für die Untersuchung einer solchen völlig umkehrbaren Reaktion und des Gleichgewichtes, das sich bei ihr einstellt, ist das Arbeiten im homogenen Lichtfelde. Nur dann, wenn alle Moleküle gleichmäßig vom Lichte getroffen werden, kann sich ein echtes Lichtgleichgewicht ausbilden, ebenso wie ein echtes thermisches Gleichgewicht nur dann möglich ist, wenn alle Teile dieselbe Temperatur besitzen.

Will man nun ein Reaktionsgemisch völlig gleichmäßig durchstrahlen, so darf man es nicht nur von einer Seite beleuchten, ebensowenig wie man einem System in der Weise konstante Temperatur gibt, daß man es auf der einen Seite anheizt und auf der anderen kalt läßt. Die erste Bedingung ist also allseitige Bestrahlung. Man muß also den Reaktionsraum möglichst klein nehmen und ihn von allen Seiten belichten. Aber auch dann ist es noch denkbar, daß nur die an der Peripherie liegenden Teile umgewandelt werden, während die im Innern liegenden unangegriffen bleiben. Um diese Möglichkeit auszuschalten, wählt man am besten die Konzentration der reagierenden Bestandteile sehr klein, arbeitet also zweckmäßig mit Gasen.

Um all diesen Bedingungen zu genügen, läßt man den Quecksilberlichtbogen in einem Quarzmantel übergehen, mit dem man das aus Quarz bestehende röhrenförmige Reaktionsgefäß umgibt. Da der Lichtbogen starke Wärmewirkungen ausübt, so ist es zweckmäßig, im Innern der Lampe das Reaktionsgefäß noch mit einem für Wasserkühlung eingerichteten Quarzmantel zu umgeben. Quarz und Wasser[3] absorbieren die chemisch wirksamen sichtbaren und ultravioletten Strahlen nur sehr wenig, so daß diese Anordnung zur Untersuchung von Gleichgewichtszuständen wohl die denkbar günstigste ist. Für manche Reaktionen wird man auch das billigere Uviolglas verwenden können, da dieses aber Strahlen deren Wellenlänge kleiner als 265 μμ ist, absorbiert, so beeinflußt das

von ihm durchgelassene Licht manche Reaktionen überhaupt nicht, die in Quarzgefäßen glatt und rasch verlaufen.

Mit Hilfe dieser Vorrichtung sind eine Anzahl von Lichtreaktionen untersucht worden, von denen besonders die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff von Interesse ist, weil sie eine dem Kontaktverfahren analoge Darstellung von Schwefeltrioxyd repräsentiert.[4]

Leitet man ein Gemisch von Sauerstoff und Schwefeldioxyd durch den Apparat, so erhält man bei nicht allzugroßer Strömungsgeschwindigkeit Schwefeltrioxyd in einer Ausbeute von etwa 60 % nach der Gleichung:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3.$$

Da bei dieser Anordnung die Zeit, während der das Licht einwirkt, nur kurz ist, so entspricht die Menge des so entstandenen Trioxyds nicht der Menge, die sich bilden muß, wenn bis zum Gleichgewicht belichtet wird. Will man also das Gleichgewicht studieren, so muß man in geschlossenen Röhren arbeiten.

«Um die Analysenfehler zu verkleinern, mußten Röhren von möglichst großem Inhalt verwendet werden. Die Dimensionen der Lampe gestatteten eine Weite von 2 cm und Länge von 20 cm (also ca. 60 ccm Inhalt). Sechs Quarzröhren von diesen Dimensionen wurden durch Quarzkapillaren im Sauerstoffgebläse miteinander verbunden.

Unter Einhaltung konstanter Gasströme wurde das Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch eine solche Reihe von Röhren hindurchgeleitet, bis sicher alle Luft verdrängt war. Dann wurde unter Beobachtung von Lufttemperatur und Barometerstand die ganze Reihe an beiden Enden abgeschmolzen. Die einzelnen Röhren wurden immer erst nach mehreren Stunden voneinander getrennt, so daß kleine Unterschiede in der Zusammensetzung des Gemisches sich ausgleichen konnten.

Der belichtete Inhalt wurde in der Weise analysiert, daß die Röhren unter einem bekannten Volumen (etwa 250 ccm) einer titrierten Jodlösung durch Abbrechen der eingefeilten Kapillare geöffnet wurden. Die Jodlösung befand sich in einem becherförmigen Glasgefäß mit hohen Wänden. Beim Öffnen drang die Jodlösung sehr energisch in das Rohr hinein. Wenn sie nicht mehr stieg, wurde

der Stand der Flüssigkeitshöhen im Becherglas und in der Röhre durch Anbringen von Marken bezeichnet, und zugleich Barometerstand und Temperatur notiert. Darnach wurde auch die obere Kapillare geöffnet. Das Rohr wurde, wenn die Jodlösung wieder in das Becherglas zurückgeflossen war, mit destilliertem Wasser ausgespült. Die Jodlösung wurde nun in einen Meßkolben geschüttet und auf 500 ccm aufgefüllt. Diese Lösung wurde mit Natriumthiosulfat auf ihren Jodgehalt und in derselben Portion mit Baryumhydroxyd auf ihren Säuregehalt titriert. Daraus wurden die vorhandenen Mengen Schwefeldioxyd und -trioxyd berechnet.

Das Volumen, das der Sauerstoff einnahm wurde mit Hilfe einer Bürette mit Wasser ausgemessen, und daraus seine Menge bestimmt.» Die maximale Ausbeute betrug nicht mehr als 65% SO_3. Sie war bei einer Temperatur von 160° nach einer Stunde bereits erreicht und blieb nach sechsstündiger Belichtung unverändert.

Da aber das bekannte, eingehend untersuchte Dunkelgleichgewicht der Reaktion

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

bei Temperaturen unter 450° praktisch bei 100% SO_3 liegt, so entsteht die Frage, ob der nach einem Umsatz von 65% im Licht entstandene und durch Licht nicht weiter veränderliche Dauerzustand als ein «Lichtgleichgewicht» anzusprechen ist. Das ist der Fall, wenn man bei der Bestrahlung von Schwefeltrioxyd zu demselben Gleichgewicht gelangt. Versuche haben gezeigt, daß das tatsächlich der Fall ist.

Das Dunkelgleichgewicht des Systems ist also von dem Lichtgleichgewicht verschieden.

Es wäre nun möglich, daß die Bildung des Trioxyds, die unter dem Einflusse bestimmter Strahlen verläuft, durch die Wirkung von Strahlen anderer Wellenlänge rückgängig gemacht würde. Das Gleichgewicht hinge dann von der Menge der einzelnen Strahlengattungen ab, die von der Lampe geliefert werden. Sichergestellt ist die Tatsache, daß die Wellenlänge beider Strahlenarten kleiner sein müßte als 265 μμ. Ob eine solche Erklärung auf die in Frage stehende Reaktion anwendbar ist, konnte noch nicht entschieden werden.

Will man die Gleichgewichtskonstante berechnen, so muß man folgende Überlegung anstellen: Da die Reaktion im homogenen Lichtfelde vor sich geht, so werden alle reagierenden Moleküle gleichmäßig beleuchtet, befinden sich also alle in demselben Zustande. Das Gleichgewicht ist demnach bei konstanter Beleuchtung von der Konzentration der reagierenden Bestandteile abhängig, gehorcht also dem Massenwirkungsgesetz. Die Gleichgewichtskonstante berechnet sich demnach wie

$$K = \frac{O_2 \cdot (SO_2)^2}{V \cdot (SO_3)^2},$$

wenn O_2, SO_2, SO_3 die molaren Mengen der Komponenten im Volumen V bedeuten. Der Wert der Konstanten ergibt sich aus folgenden Tabellen:

O_2 anfangs	SO_2 anfangs	V	O_2 im Gleichgewicht	SO_2 im Gleichgewicht	SO_3 im Gleichgewicht	$K \cdot 10^6$
1,0099	1,2046	60,9	0.6177	0,4203	0,7844	2,9
1,8769	0,7285	63,5	1,6097	0,1940	0.5345	3,4
0,8872	1,4105	60,8	0,4648	0,5658	0,8448	3,4
1,9605	0,5525	61,7	1,7488	0,1290	0,4235	2,6
					Mittel:	3,1

	SO_3 anfangs					
	2,3826	60,7	0,4544	0,8797	1,5029	2,6
	1,899	63,6	0,3998	0,794	1,105	3,2
	2,5742	66,7	0,467	0,973	1,601	2,6
	3,5268	63,7	0,5999	1,1603	2,3665	2,3
					Mittel:	2.7

Läßt man Licht auf das System SO_2, O_2, SO_3 einwirken, das im Gleichgewicht bei Zimmertemperatur praktisch nur Trioxyd enthält, so wird ein Teil desselben zersetzt. Bei der Überführung des Systems aus dem Dunkelgleichgewicht in das Lichtgleichgewicht, zersetzt demnach das Licht das Trioxyd, das infolgedessen in um so schlechterer Ausbeute bei dem Prozeß gebildet wird, je größer die Lichtstärke ist. Wenn man z. B. die durch die Lampe geschickte Stromstärke bei 25 Volt Klemmenspannung von 9 Ampère auf 6 Ampère verringert, so sinkt

die Gleichgewichtskonstante von dem Mittelwert $2{,}9 \cdot 10^{-6}$ auf $1{,}13 \cdot 10^{-6}$. Der Einfluß der Lichtstärke ist also bedeutend.

Als Temperaturkoeffizient pro 10^0 hat sich der Wert 1,2 ergeben. Ferner hat sich herausgestellt, daß das Lichtgleichgewicht durch Temperaturänderungen nicht verschoben wird. Da sich demnach bei hohen Temperaturen das Gleichgewicht schnell einstellt, und andererseits die Ausbeute an Trioxyd um so größer ist, je geringer die Stromstärke, so ist die Möglichkeit gegeben, die photochemische Darstellung von Schwefeltrioxyd technisch zu verwerten. Fraglich bleibt es allerdings, ob diese Methode sich billiger gestalten kann als die Fabrikation nach dem Kontaktverfahren, das mit geringerem Energieverbrauch dasselbe Ziel erreicht.

Wenn das System SO_2, O_2, SO_3, das gegen sichtbares Licht völlig unempfindlich ist, von ultraviolettem Licht in so hohem Maße beeinflußt wird, so kann man vermuten, daß ähnlich große Wirkungen auch auf ein System ausgeübt werden, das schon durch Sonnenlicht schwach verändert wird. Ein solches System ist H_2, O_2, H_2O.[5] Tatsächlich ist die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff im ultravioletten Licht in Gegenwart von etwas Wasserdampf beobachtet worden.[6]

Läßt man elektrolytisch entwickeltes Knallgas mit der Geschwindigkeit von 1 ccm pro Minute durch den Innenraum der oben beschriebenen Quarzlampe hindurchgehen, so vereinigen sich die beiden Gase bei 150^0 praktisch fast vollständig miteinander zu Wasser.

Wasserdampf wird aber auch in die Komponenten gespalten. Ein Dampfstrom, der in 60 Minuten 4,35 g Wasser lieferte, wurde in dieser Zeit in geringem Maße zersetzt, so daß sich 0,08 ccm Knallgas entwickelten. Man sieht also deutlich, daß sich in dem System ein Lichtgleichgewicht einstellt. Aus zahlreichen Versuchen wurde der Zersetzungsgrad bei 150^0 wie 0,2 berechnet. Demnach entspricht das bei dieser Temperatur sich einstellende Lichtgleichgewicht dem bei 2000^0 auftretenden thermischen Gleichgewicht. Also auch in diesem Falle leistet das Licht eine beträchtliche Zersetzungsarbeit.

In den höheren Schichten der Erdatmosphäre wird demnach der Wasserdampf durch die ultravioletten Strah-

len der Sonne nicht unerheblich in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt.

Systeme mit mehreren Lichtgleichgewichten.

Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß in lichtempfindlichen Systemen wahrscheinlich alle wirksamen Lichtarten das Dunkelgleichgewicht verschieben, und daß der Grad der Verschiebung von der Wellenlänge abhängig ist.[7] Tatsächlich hat man festgestellt, daß in einigen Systemen das durch sichtbares Licht hervorgerufene Gleichgewicht von dem durch ultraviolette Strahlen bewirkten stark abweicht. Ein gutes Beispiel für diesen Fall ist das System Chlorknallgas-Salzsäure (Cl_2, H_2, HCl).[8]

Das Dunkelgleichgewicht liegt praktisch bei quantitativer Säurebildung. Auch beim Belichten mit sichtbarem Licht geht die Vereinigung quantitativ vor sich. Es scheint demnach, als wirke das Licht nur katalytisch beschleunigend, obwohl es nicht ausgeschlossen ist, daß das Gleichgewicht so geringfügig verschoben wird, daß man die Änderung nicht experimentell ermitteln kann.

Anders wirken die ultravioletten Strahlen auf das Gemisch ein. Man erkennt leicht, daß sich ein von beiden Seiten erreichbares Gleichgewicht einstellt, dessen Konstante sich aus der Formel

$$K = \frac{H_2 \cdot Cl_2}{(HCl)^2}$$

berechnen läßt. Wendet man eine Quecksilberlampe an, die bei 25 Volt Klemmenspannung mit 7 Amp. belastet ist, so beträgt $K = 6{,}25 \cdot 10^{-6}$, was einer Zersetzung von 0,25 % Chlorwasserstoff entspricht.

Strahlen, die gewöhnliches Glas und Uviolglas durchdringen, vermögen Chlorwasserstoff nicht zu zersetzen.

Die Belichtung für die quantitativen Untersuchungen nimmt man mit einer für allseitige Beleuchtung konstruierten Quarzlampe vor. Qualitativ kann man zeigen, daß Wasserstoff und Chlor aus Chlorwasserstoff entsteht, wenn man dieses Gas durch ein Quarzrohr an der Quecksilberlampe vorüberführt und dann in eine Lösung von Jodkalium einleitet. Nach kurzer Zeit wird Jod ausgeschieden, und Wasserstoff kann man in reichlichen Mengen auffangen. Man muß dafür sorgen, daß das mit dem

Quarzrohr verbundene gläserne Ableitungsrohr durch Schwärzen für Licht undurchdringlich gemacht wird, weil sich sonst das entstandene Chlor wieder mit dem Wasserstoff vereinigt.

In ähnlicher Weise wurde festgestellt, daß Phosgen[9], welches sich im sichtbaren Licht aus Kohlenoxyd und Chlor bildet, durch ultraviolette Strahlen teilweise wieder in diese Bestandteile zerlegt wird. Auch hier stellt sich ein Lichtgleichgewicht ein

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2.$$

Da Phosgen sich mit Wasser zu Kohlendioxyd und Salzsäure umsetzt

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl,$$

so weist man eine Zersetzung dadurch nach, daß man das Gasgemisch in Kalilauge einleitet. Kohlenoxyd wird nicht absorbiert und kann gasanalytisch festgestellt werden.

Die Zersetzung des Phosgens beträgt 3,3 bis 4 %, bei Anwendung einer für 110 Volt konstruierten Quarzlampe.

Auch für das System Ozon-Sauerstoff O_3, O_2[10] hat man ein Lichtgleichgewicht aufgefunden, das im ultravioletten Licht leicht nachgewiesen werden kann.

Dasselbe gilt für Ammoniak (NH_3, H_2, N_2) und die Stickoxyde (NO_2, NO, N_2O, O_2, N_2).[11]

Dauerzustände im inhomogenen Lichtfelde.

Als Charakteristikum für die wahren Lichtgleichgewichte haben wir erkannt, daß in dem völlig homogenen System keinerlei Änderung des Zustandes stattfindet. Das trifft aber nur für Vorgänge im homogenen Lichtfelde zu. Es ist nun experimentell äußerst schwierig, in Flüssigkeiten bei einigermaßen beträchtlicher Konzentration der reagierenden Stoffe ein homogenes Lichtfeld zu erzeugen. Man ist, wie schon hervorgehoben wurde, an bestimmte Lichtstärke, an bestimmte Dimensionen der Gefäße und an nicht zu kleine Konzentration der reagierenden Substanz gebunden.

In der Regel wirkt also das Licht auf eine äußerst dünne, dem Licht zugewandte Schicht des Reaktionsgemisches ein, während der größte Teil der Reaktionsmasse

aktinisch dunkel ist. Das System ist also nicht homogen. Nur in der belichteten Zone geht die Lichtreaktion vor sich, die in dem dahinterliegenden Raum wieder rückgängig gemacht wird. Ein dem thermischen Gleichgewicht entsprechender Zustand kann sich also nur in der äußerst dünnen belichteten Zone einstellen. Da aber deren Untersuchung experimentell nicht angängig ist, so begnügt man sich damit, durch kräftiges Umrühren ein homogenes System zu erzeugen, in welchem sich auch ein Dauerzustand einstellt, den wir der Einfachheit halber Gleichgewicht nennen wollen. Dieses Gleichgewicht ändert sich mit der Intensität der Bestrahlung, den Dimensionen des Gefäßes, der Größe der bestrahlten Oberfläche, der Geschwindigkeit des Rührens usw. Vergleichbare Werte kann man also nur dann erhalten, wenn man immer unter denselben Versuchsbedingungen arbeitet.

Dauerzustände im homogenen System.

Als günstiges Objekt zum Studium eines solchen Dauerzustandes hat sich das Anthracen erwiesen, von dem man schon seit langer Zeit weiß, daß es sich im Licht zu Dianthracen polymerisiert, welches sich im Dunkeln in Anthracen zurückverwandelt[12], im Sinne der Gleichung

$$2\,C_{14}H_{10} \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} C_{28}H_{20}.$$

Diese Reaktion geht in Lösungsmitteln wie Xylol, Anisol, Phenetol usw. ohne Störungen und Nebenreaktionen vonstatten, wenn man dafür sorgt, daß nur die Lösung, nicht aber der Dampfraum bestrahlt wird. Anthracen oxydiert sich nämlich im Licht an der Luft zu einer harzartigen Masse, welche die Lösung gelb färbt und so die Absorptionsverhältnisse verändert.

Das Dianthracen ist in den meisten Lösungsmitteln äußerst schwer löslich. Am größten ist seine Löslichkeit in Phenetol und in Anisol, weshalb diese Lösungsmittel angewandt wurden. Die Konzentration wurde so gewählt, daß unter keinen Umständen Dianthracen auskristallisieren und die Homogenität des Systems stören konnte.

Da sich Dianthracen bei niedrigen Temperaturen, selbst noch bei solchen, die etwas oberhalb von 100°

liegen, sehr langsam umwandelt, so ist folgende Trennungsmethode des Anthracens von seinem Polymeren anwendbar: Das Lösungsmittel wird im Vacuum bei 100° verdampft, der Rückstand auf eine gewogene Glasschale gebracht und bei 110° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Während hierbei das Anthracen wegsublimiert, bleibt das Dianthracen unverändert.

Als Reaktionsgefäß diente ein zylinderförmiger Kolben, der mit einem Kühler versehen war. Als Lichtquelle wurde eine Bogenlampe benutzt. Die Versuche wurden mit siedenden Lösungen vorgenommen, also beim Arbeiten mit Phenetol bei 170°, mit Anisol bei 154°, mit Xylol bei 140°. Manchmal erwies es sich als zweckmäßig, unter vermindertem Druck zu arbeiten.

Besondere Rührwerke waren unnötig, da die beim Sieden entwickelten Dampfblasen die Lösung genügend durchmischten.

Während der Bestrahlung stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, indem in der belichteten Zone ebensoviel Dianthracen gebildet wird, wie sich in dem Dunkelraum wieder zersetzt. Praktisch ist dieser Zustand in Phenetollösung bei 170° nach 12—14 Stunden erreicht. Dabei ist es selbstverständlich gleichgültig, ob man von Anthracen oder von Dianthracen ausgeht.

Da die Lichtreaktion nur in einer äußerst dünnen Oberflächenschicht vor sich geht, so wird die Konzentration des Dianthracens C_D beim Gleichgewicht abhängig sein von dem Verhältnis der bestrahlten Oberfläche zum Volumen der Lösung, wenn man Lichtstärke, Lösungsmittel, Temperatur, Rührung und Entfernung von der Lichtquelle konstant annimmt.

$$C_D = K\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}.$$

Setzt man nun die bestrahlte Oberfläche gleich der Projektion der bestrahlten Zylinderfläche 2rh und berechnet man das Volumen aus dem Gewicht g und dem spezifischen Gewicht s der Flüssigkeit zu g/s, so erhält man

$$C_D = K\frac{2rhs}{g}.$$

Variiert man die Entfernung d von der Lichtquelle, so muß man durch d^2 dividieren, da sich die Lichtstärke

umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung ändert. Man findet also endgültig die Formel

$$C_D = K \cdot \frac{2rhs}{d^2g} \text{ oder } K = \frac{C_D \cdot d^2 \cdot g}{2 \cdot r \cdot h \cdot s}.$$

Wenn man die Flüssigkeit ohne Blende ganz belichtet, so wird die Formel noch vereinfacht, da die Höhe der belichteten Fläche gleich der Höhe des Flüssigkeitsvolumens ist. Es wird dann

$$C_D = K \cdot \frac{2 \cdot r \cdot h}{d^2 \cdot r^2 \pi h} = K \frac{2}{d^2 \cdot r \cdot \pi}.$$

Das Volumen der Flüssigkeit kommt also nicht in Betracht. Man kann demnach während der Reaktion Proben zur Untersuchung der Umwandlungsgeschwindigkeit entnehmen, ohne befürchten zu müssen, daß sich das Gleichgewicht dadurch verändert.

Zahlreiche Versuche haben die Konstanz von K, und somit die Richtigkeit der Deduktion erwiesen.

Folgende Tabelle gibt ein Bild von der Genauigkeit der Versuche. Stets wurde die ganze Flüssigkeitssäule ohne Blende belichtet.

Stdn.	dcm	g	C_A	C_D	rcm	k
9,75	16	42,6	56,7	4,17	1,24	2,1
10	32,5	40,5	29,5	1,09	1,24	2,3
15	20	40,7	28,6	3,21	1,24	3,5
10	13,5	25,4	42,8	5,48	1,24	1,9
10,5	13,5	20,2	42,8	10,25	0,85	2,5

Von großem Interesse ist die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die Polymerisation im Lichte verläuft. Sie setzt sich naturgemäß zusammen aus der Geschwindigkeit, mit der Anthracen in Dianthracen übergeführt wird, und derjenigen, mit welcher Dianthracen sich in Anthracen zurückverwandelt. Die Bildungsgeschwindigkeit $\frac{dD}{dt}$ des Dianthracens läßt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken

$$\frac{dD}{dt} = V_{(A \to D)} - V_{(D \to A)}.$$

Die Umwandlung von Dianthracen in Anthracen die im Dunkeln von selbst vor sich geht, verläuft monomolekular im Sinne der Gleichung $\frac{dx}{d\vartheta} = K' \cdot x$, die integriert übergeht in

$$K' = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{a}{x}.$$

K' bedeutet die Geschwindigkeitskonstante, a und x die Konzentration an Dianthracen in Millimol beim Beginn des Versuchs und nach ϑ Minuten.

Die Anwendbarkeit der Formel, die hinreichend geprüft wurde, geht u. a. aus folgender Tabelle hervor:

Lösungsmittel: Anisol. Temp. 154°.

ϑ	C_ϑ	$K' \cdot 10^4$
0	16,38	—
865	9,35	6,4
1225	7,03	6,9
2345	3,26	6,9
3845	1,18	6,9
5310	0,55	6,4
		Mittel 6,7.

Während also die Rückverwandlung des Dianthracens dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, ist das bei seiner Bildung nicht der Fall. Sie verläuft mit konstanter, nur von der Menge der wirksamen Strahlen abhängiger Geschwindigkeit K_L. Die Geschwindigkeit $\frac{dx}{d\vartheta}$, mit der sich die Konzentration x des Dianthracens vermehrt, läßt sich demnach durch die Gleichung darstellen:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = K_L - K'x, \tag{1}$$

oder

$$\frac{dx}{d\vartheta} = \left(\frac{K_L}{K'} - x\right) K',$$

worin x die Konzentration des Dianthracens bedeutet, die zur Zeit ϑ im System vorhanden ist.

Das Verhältnis $\frac{K_L}{K'}$ kann man bestimmen, wenn man berücksichtigt, daß beim Gleichgewicht die Bildungsgeschwindigkeit = o ist. Nennen wir die Gleichgewichtskonzentration des Dianthracens ξ, so erhalten wir

$$K_L - K'\xi = 0, \text{ oder } \frac{K_L}{K'} = \xi.$$

Setzen wir diesen Wert in Gleichung (1) ein und integrieren, so erhalten wir

$$K' = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{\xi}{\xi - x}.$$

Die Brauchbarkeit dieser Gleichung erkennt man aus folgender Tabelle, in welche A die Konzentration des jeweils vorhandenen Anthracens bedeutet.

Lösungsmittel: Phenetol.

ϑ	A	x	$K' \cdot 10^4$
0	28,7	—	—
67	26.3	1,21	32,6
130	24,8	1,95	21,4
200	24,1	2,32	22,6
270	21,8	3,43	27,8
335	21,2	3,73	26,6
445	18,6	5,05	35,9
540	18,2	5,25	32,8
615	18,1	5,31	29,8
		ξ = 5,31	Mittel: 28,1

Die Werte von K' schwanken unregelmäßig um einen Mittelwert. Die relativ großen Abweichungen erklären sich in ausreichender Weise aus den Versuchsfehlern, besonders den oft beträchtlichen Schwankungen der Lichtintensität.

Die Zahl der völlig umkehrbaren Lichtreaktionen scheint recht groß zu sein. Zu ihnen gehört die Polymerisation von dem Anthracen ähnlichen Kohlenwasserstoffen und besonders die Umlagerung stereoisomerer Äthylenderivate

(siehe S. 158). Der quantitativen Untersuchung dieser Vorgänge in Lösung stellen sich gewisse Schwierigkeiten entgegen, da eine Trennung der Isomeren nicht leicht zu bewerkstelligen ist.

Genauer untersucht wurde die in umkehrbarer Reaktion verlaufende Umwandlung des geschmolzenen in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefels in die unlösliche Form.[13] Das Gleichgewicht des Systems

$$S_8\text{lösl.} \rightleftarrows S_8\text{unlösl.}$$

verschiebt sich sowohl beim Erwärmen als auch beim Belichten zugunsten der unlöslichen Modifikation. Schreckt man z. B. geschmolzenen Schwefel von 119^0 ab, so findet man in dem amorphen Gemisch 4$^0/_0$ der unlöslichen Form, während eine bei 448^0 abgeschreckte Schmelze fast völlig aus unlöslichem Schwefel besteht. Ähnlich wie Temperaturerhöhung wirkt auch Belichtung auf den amorphen Schwefel ein. Durch das Licht einer Kohlenbogenlampe wird bei 18^0 das Gleichgewicht um 10$^0/_0$ zugunsten der unlöslichen Form verschoben. Wirksam sind die kurzwelligen Strahlen von blau bis ultraviolett. Im Dunkeln stellt sich das ursprüngliche Dunkelgleichgewicht wieder ein. Man kann diese Umwandlung mit Hilfe der Gefriermethode verfolgen.

Schwefel ist aber nicht nur in seiner Schmelze, sondern auch in Lösungen lichtempfindlich. Der unter der Einwirkung des Lichtes entstehende unlösliche Schwefel ist ein Kolloid, das bei höheren Konzentrationen geflockt ausfällt. Mit Hilfe des Ultramikroskops kann man folgende Erscheinung beobachten.[14] Wenn man eine klare, im Dunkeln hergestellte Schwefellösung belichtet, so scheidet sich aus ihr eine bläulich-weiße Wolke kleiner Mizellen aus, die von der Glasoberfläche rasch adsorbiert werden. Die so entstandene neue Phase wird Photophase genannt. Ähnliche Beobachtungen sind an Lösungen gemacht worden, die rotes oder gelbes Blutlaugensalz zugleich mit Nitroprussidnatrium enthielten. Nach kurzem Belichten trat die Photophase auf, die im Dunkeln rasch wieder verschwand.

Dauerzustände im heterogenen System.

Wie dieselben Gesetze, die für thermische Gleichgewichte im homogenen System gelten, auch auf diejenigen im heterogenen System angewandt werden können, so kann man auch die heterogenen Lichtgleichgewichte in derselben Weise theoretisch behandeln wie die homogenen. Da bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung das Lichtfeld inhomogen ist, so wird es sich auch hier um Dauerzustände, nicht um echte Gleichtgewichte handeln.

Bisher hat man solche Dauerzustände in Systemen mit festen und gasförmigen oder mit mehreren festen Phasen untersucht. Wendet man die festen Stoffe in Mengen an, die zur chemischen Analyse ausreichen, dann ist die Durchstrahlung nicht vollständig. Stets wird die oberste Schicht verändert, während die tiefer liegenden unangegriffen bleiben. Die quantitative Untersuchung bleibt also unvollkommen. Die charakteristischen Erscheinungen des Gleichgewichtes kommen aber deutlich zum Vorschein.

Wenn also die für die Dauerzustände gefundenen Werte keinen Anspruch darauf erheben können, das wahre Gleichgewicht zu beschreiben, so kommt man mit ihrer Hilfe doch der Wirklichkeit ziemlich nahe. Mit diesem Ergebnis müssen wir uns einstweilen begnügen.

Als Beispiel eines solchen Dauerzustandes in einem System mit zwei festen und einer gasförmigen Phase sei die Zersetzung der Silberhalogenide im Licht erwähnt.[15]

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Chlor- und Bromsilber unter Halogenentwickelung durch Licht endothermisch zersetzt werden. Läßt man das Licht lange Zeit einwirken und entfernt das sich bildende Halogen fortwährend aus dem System, so wird schließlich reines Silber zurückbleiben im Sinne der Gleichung

$$2\,AgCl = 2\,Ag + Cl_2.$$

Läßt man andererseits Halogen auf Silber einwirken, gleichgültig ob in der Dunkelheit oder im Licht, so wird Halogensilber zurückgebildet:

$$2\,Ag + Cl_2 = 2\,AgCl.$$

Da die beiden Vorgänge einander entgegengesetzt gegerichtet sind, so kann man erwarten, daß bei einem be-

stimmten Partialdruck des Halogens und bei bestimmter Lichtstärke sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Halogensilber zersetzt, wird also durch die allgemeine Gleichung ausdrückbar sein:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = K_L - K'x.$$

Läßt man die Einwirkung des Lichtes sich in offenem Gefäß vollziehen, so daß Halogendampf sofort nach dem Entstehen entweicht, so wird die Bildungsgeschwindigkeit des Halogensilbers, d. i. $K' \cdot x$, gleich o. Es wird also

$$\frac{dx}{d\vartheta} = K_L \text{ oder } x = K_L \cdot \vartheta.$$

Die Menge des zersetzten Halogensilbers ändert sich also proportional der Lichtintensität und der Dauer der Einwirkung.

Untersuchungen, die über die Intensität der Schwärzung von Chlorsilberpapier im Licht angestellt wurden, haben die Richtigkeit dieses Satzes bestätigt (S. 99). Bei diesen Versuchen wurde die Entfernung des freiwerdenden Chlors noch dadurch beschleunigt, daß den Chlorsilberpapieren Silbernitrat beigemengt war, das sich mit Chlor oder photochemisch gebildeter Salzsäure leicht verbindet.

Arbeitet man dagegen in geschlossenem Gefäß und nennt den Partialdruck des Halogendampfes im Gleichgewichtszustande ξ, so wird, da $\frac{dx}{d\vartheta} = o$ ist, $\xi = \frac{K_L}{K'}$. Der Druck des Halogens wächst also proportional der Intensität des wirksamen Lichtes, und bleibt bei konstanter Stärke der Belichtung konstant. Läßt man demnach die Reaktion in einer Halogenatmosphäre vor sich gehen, so wird um so weniger Silberhaloid zersetzt werden, je größer der Partialdruck des Halogens im Gasraum von vornherein gewählt wird. Daß diese Bedingung wenigstens qualitativ erfüllt ist, läßt sich mit Hilfe folgender Vorrichtung zeigen. Eine mit einer dünnen Schicht von Chlorsilber bedeckte Glasplatte verschließt ein Gefäß, in dem sich Chlorwasser von bekanntem Gehalt befindet, woraus sich der Partialdruck des Chlors in dem Dampfraum berechnen läßt. Wenn man nun die Platte belichtet, so wird um

so mehr Chlorsilber zersetzt, je geringer die Chlorkonzentration im Dampfraum ist. Wenn man mit Hilfe geeigneter Blenden die Lichtintensität ändert, so schwankt mit dieser die Menge des zersetzten Chlorsilbers.

Für die Schwärzung der belichteten und entwickelten photographischen Platte gelten andere Gesetze, weil nur die Erzeugung des latenten Bildes als Lichtreaktion aufgefaßt werden kann, während es sich bei der Entwicklung um komplizierte kolloidchemische Prozesse handelt (S. 146).

Dieselben Betrachtungen wie für die Zersetzung des Chlorsilbers gelten natürlich für alle photochemischen Reaktionen, bei denen eine feste Phase in eine zweite feste und eine gasförmige zerlegt wird. Häufiger noch als dieser Fall sind die als Phototropie bezeichneten umkehrbaren Umwandlungen einer festen Phase in eine andere und die dabei auftretenden Gleichgewichtszustände untersucht worden. In dem ganzen Gebiet der Photo-Isomerisation und -Polymerisation kann man Lichtgleichgewichte zwischen zwei festen Phasen beobachten.

Eine der auffälligsten photochemischen Erscheinungen, die gewaltige Erhöhung der Leitfähigkeit, die metallisches Selen durch Belichtung erfährt, hat in diesem Sinne ihre Aufklärung gefunden.[16]

Es hat sich gezeigt, daß das metallische Selen in zwei deutlich voneinander verschiedenen Formen vorkommt, die ineinander umgewandelt werden können. Der Umwandlungspunkt liegt bei etwa 160°. Oberhalb dieser Temperatur ist nur die Form B beständig, die graue Kristalle bildet, in Schwefelkohlenstoff wenig löslich ist und die Elektrizität gut leitet, während bei niederen Temperaturen die Form A auftritt, die rotschwarze Färbung besitzt, in Schwefelkohlenstoff leichter löslich ist als B und die Elektrizität praktisch nicht leitet.

Die bei Zimmertemperatur allein beständige Form A geht beim Belichten in die Form B über. Es stellt sich ein Lichtgleichgewicht ein, das um so mehr zugunsten der grauen Modifikation verschoben wird, je größer die Intensität des Lichtes ist. Im Dunkeln bildet sich die Modifikation A zurück. Die Umwandlungsgeschwindigkeit in beiden Richtungen ist sehr groß, woraus sich erklärt, daß die Selenzellen so schnell auf Lichtwirkungen reagieren. Eine besondere Eigentümlichkeit dieser umkehr-

baren photochemischen Reaktion ist die, daß sie am vollständigsten unter der Einwirkung der langwelligen Strahlen verläuft, während bei den meisten anderen Prozessen die kurzwelligen die wirksamsten sind.

Wie die Änderung der Leitfähigkeit den Anlaß geboten hat, die Phototropie des Selens zu erforschen, so wurde man durch eine charakteristische Farbenänderung zahlreicher organischer Substanzen (s. S. 165) auf deren Phototropie aufmerksam. Die bei der Belichtung dieser chromotropen Verbindungen auftretenden Erscheinungen mögen an dem Beispiel des Triphenylfulgids

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2C = C - CO \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad >O \\ C_6H_5 \cdot HC = C - CO \end{array}$$

erläutert werden.[17]

Wenn man diese Substanz lange Zeit hindurch belichtet, so geht sie in eine chemisch von ihr verschiedene isomere Form über, die sich in das ursprüngliche Fulgid nicht zurückverwandelt. Diese Reaktion soll nicht in Betracht gezogen werden. Wir wollen nur die rasch verlaufende mit Änderung der Farbe verbundene Umwandlung ins Auge fassen. Das orangerote, pleochroitische Fulgid wird im weißen Licht nach kurzer Zeit dunkelbraun. Nach längerem Verweilen der Substanz im Dunkeln verschwindet diese Färbung wieder, und die ursprüngliche tritt von neuem auf.

Läßt man das Sonnenspektrum auf das Fulgid einwirken, so wird dieses nur an den Stellen gebräunt, auf welche blaues bis ultraviolettes Licht auffällt, und bleibt an den anderen Stellen unverändert.

Läßt man nun auf gebräuntes Fulgid das Spektrum einwirken, so erscheint an den Stellen, wo das gelbe und das rote Licht wirken, die ursprüngliche orangegelbe Färbung. Die kurzwelligen Strahlen bewirken also, daß das stabile System in das energiereichere labile übergeht. Im Dunkeln kehrt sich der Prozeß um. Je nach der Intensität des Lichtes wird also die Gleichgewichtskonstante einen anderen Wert besitzen. Die langwelligen Strahlen beschleunigen katalytisch den Übergang der labilen in die stabile Form. Will man also das Gleichgewicht möglichst stark zugunsten der labilen Form verschieben,

so muß man nicht weißes, sondern blaues oder violettes Licht anwenden.

Wir haben hier wieder ein charakteristisches Beispiel dafür, daß die kurzwelligen Strahlen endoenergetische Prozesse hervorbringen können, während die langwelligen hauptsächlich exothermische Vorgänge beschleunigen.

Ähnliche Erscheinungen sind auch bei den übrigen Fulgiden und sonstigen phototropischen Verbindungen beobachtet worden, stets wird im Dunkeln der Anfangszustand wieder hergestellt. Häufig wirken langwellige Strahlen auf den exothermischen Prozeß beschleunigend ein.

Photoluminiszenz.

Wie phototrope Substanzen dadurch gekennzeichnet sind, daß sie im Lichte ihre Farbe verändern, und daß diese Veränderung im Dunkeln wieder rückgängig wird, so zeichnen sich andere Stoffe durch das Auftreten einer anderen physikalischen Eigenschaft aus, der Photoluminiszenz oder Photophoreszenz. Diese besteht darin, daß belichtete Stoffe im Dunkeln leuchten und zwar mit einer Intensität, die im Anfang bedeutend ist, dann aber mit größerer oder kleinerer Geschwindigkeit abklingt und allmählich ganz verschwindet. Die Abklingungszeit schwankt zwischen einigen Sekunden und mehreren Stunden. Wie man vermuten kann, daß phototrope Substanzen im Lichte eine chemische Veränderung erleiden, die im Dunkeln in umkehrbarer Reaktion wieder zurückgeht, so kann man auch annehmen, daß photoluminiszierende Stoffe im Lichte umgewandelt werden, und daß die rückläufige Reaktion mit Leuchten verbunden ist. In welcher Weise aber die photoluminiszierenden Substanzen im Licht chemisch verwandelt werden, ist in den meisten Fällen noch nicht aufgeklärt. Die Beschreibung dieser Erscheinung muß sich deshalb auf die physikalischen Vorgänge beschränken und ist betreffs der chemischen nur auf Vermutungen angewiesen.

Man kann aber die Photoluminiszenz chemisch in ähnlicher Weise erklären wie die Phototropie. Bei beiden kann man zwei chemische Vorgänge annehmen, die einander entgegenwirken. Bei den photoluminiszenten Stoffen tritt unter dem Einflusse des Lichtes eine che-

mische Veränderung ein, und die so entstandenen Substanzen verwandeln sich in die Ausgangssubstanzen zurück, wobei sie Energie in Gestalt von Lichtstrahlen aussenden. Die Lichtreaktion muß also endotherm verlaufen, da der Leuchtprozeß unter Ausstrahlung von Energie von statten geht. Es muß demnach ein Lichtgleichgewicht eintreten, das von der Intensität der Belichtung abhängt.

Welcher Art nun dieses Gleichgewicht ist, muß in jedem einzelnen Falle geprüft werden.

Über phosphoreszierende Substanzen gibt es eine ausgedehnte Literatur. Die naive Naturbeschreibung der Alten, die mystischen Experimente der Alchimisten und die exakten Forschungen der modernen Physiker haben sich eifrig mit diesem Gegenstande befaßt und ein enormes Beobachtungsmaterial angehäuft. Die indischen und arabischen Sagen erzählen von leuchtenden Edelsteinen, die auch *Plinius* beschreibt. Wie weit es sich bei diesen Beobachtungen um wirkliche Luminiszenz handelt, läßt sich schwer ergründen, da es nicht unmöglich ist, daß dieses ausgestrahlte Licht nichts weiter war als reflektiertes Licht der Umgebung. Die ersten eigentlichen Phosphoreszenzerscheinungen wurden erst im 17. Jahrhundert beobachtet. Im Jahre 1602 fand *Casciarolus*, daß mit Kohle geglühter Schwerspat Licht einsaugt und es in der Dunkelheit mit rötlichem Scheine wieder ausströmt. Nach dem Orte ihrer Entdeckung wurde diese Substanz «Bologneser Phosphor» oder «Bononischer Leuchtstein» genannt. Diese Entdeckung machte großes Aufsehen, besonders weil man dachte, man sei durch sie der Auffindung des Steines der Weisen um ein gutes Teil näher gerückt. Man kann sich denken, mit welchem Eifer die Alchimisten auf dem einmal beschrittenen Wege weitergingen. Daß man dabei die einzelnen Arten der Luminiszenz nicht voneinander unterschied, kann dabei nicht wundernehmen. Man fand, daß geglühtes Calciumnitrat (*Balduin*scher Phosphor) im Dunkeln leuchtet, und daß der eigentliche Phosphor, den *Brand* (1674) entdeckte, dieselbe Eigenschaft in besonders hohem Grade besitzt. Als Ursache dieses Leuchtens erkannte man bald die Oxydation, während man bei den Bologneser Leuchtsteinen nach wie vor ein Einsaugen und Ausströmen des Lichtes annehmen mußte.

Daß tatsächlich die Phosphoreszenz der Leuchtsteine keine Oxydationserscheinung ist, stellte *Becquerel* (1839) fest bei seinen berühmten Untersuchungen über Luminiszenz, die eine Zusammenstellung des bis dahin bekannten Materials darbieten und in systematischer Forschung die Natur dieser Erscheinung in ihren Hauptzügen klarstellen.[18] Besonders der Einfluß der Temperatur auf den Leuchtprozeß wurde sorgsam untersucht und beschrieben. Es ergab sich, daß Substanzen, die bei Zimmertemperatur gelinde leuchten, bei Temperaturerhöhung zu lebhafterem, aber kürzer dauerndem Leuchten gebracht werden. Besonders deutlich wird diese Erscheinung, wenn man in der Kälte belichtet und dann die Erwärmung vornimmt. Wird eine gewisse Temperatur überschritten, so hört das Nachleuchten überhaupt auf. Kühlt man die Substanzen ab, so wird die Luminiszenz länger andauernd, aber immer schwächer, bis sie von einem bestimmten Temperaturgrad ab völlig verschwindet.

Von den Strahlen des Spektrums sind die kurzwelligen wirksam, während die gelben, roten und infraroten Strahlen die Wirkung der violetten aufheben oder bedeutend abschwächen, was schon *Ritter* (1801) und *Seebeck* (1810)[19] beobachtet haben. Bedeckt man z. B. eine mit phosphoreszierendem Pulver bedeckte Fläche zur Hälfte mit Pappe, zur anderen Hälfte mit gelbem Glas, so verliert die belichtete Substanz ihre Leuchtkraft, während die nicht belichtete weiter phosphoresziert.

Diese Fähigkeit der wenig brechbaren Strahlen, die Phosphoreszenz auszulöschen, hat *Becquerel* dazu benutzt, diesen Teil des Spektrums, besonders den infraroten, zu studieren. Bedeckt man nämlich eine Platte mit fein gepulverter Leuchtsubstanz, belichtet sie und läßt dann das Sonnenspektrum darauf fallen, so wird durch die infraroten, roten und gelben Strahlen das Leuchten vernichtet, während die Stellen der Fraunhoferschen Linien hell bleiben. Legt man nun eine so behandelte Platte auf eine Bromsilberplatte, so zersetzen die von den leuchtenden Stellen ausgehenden Strahlen das Bromsilber, und man erhält ein Negativ des Spektrums der langwelligen Strahlen.[20]

Später erkannte man, daß Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht phosphoreszieren, diese Fähigkeit

bei sehr großen Kältegraden, z. B. in flüssiger Luft bekommen. Bei zahlreichen organischen Substanzen wie Kohlenwasserstoffen, Kohlehydraten, Alkoholen usw. ist diese Erscheinung beobachtet worden. Die Stoffe leuchten also nur innerhalb begrenzter Temperaturintervalle.

Die Farbe des ausgestrahlten Lichtes ist nicht dieselbe wie die der erregenden Strahlen, was schon *Dufay* (1730) beobachtet hat. Unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes besitzen die Phosphoreszenzstrahlen eines bestimmten Präparates bei bestimmter Temperatur immer dieselbe Farbe. Diese aber verschwindet im Laufe der Strahlung und geht in einen mehr weißlichen Schimmer über.

Führt man die Versuche bei wechelnden Temperaturen aus, so kann das ausgestrahlte Licht auch wechselnde Farben aufweisen. In bestimmter Weise hergestelltes Strontiumsulfid z. B. phosphoresziert bei -20^0 violett, bei $+20^0$ blauviolett, bei 40^0 blau, bei 70^0 grün, bei 90^0 gelbgrün und bei 100^0 gelb. Diese Erscheinung rührt daher, daß die Geschwindigkeit, mit der die einzelnen Strahlengattungen abklingen, nicht für alle denselben Wert besitzt und sich für jede in anderer Weise mit der Temperatur ändert.

Die Abklingungsgeschwindigkeit fand *Becquerel* bei den verschiedenen phosphoreszierenden Stoffen verschiedenen Gesetzen gehorchend. Einige Substanzen klingen nach der logarithmischen Gleichung

$$J_t = J_o \cdot e^{-at}$$

ab, wobei J_o die Anfangsintensität, J_t die Intensität zu Zeit t und a eine Konstante bedeutet, während für das Abklingen anderer Stoffe die Hyperbelgleichung

$$J \cdot t = \text{konst.}$$

gültig ist. Den Apparat, mit dem *Becquerel* diese Versuche anstellte, nannte er «Phosphoroskop». Als später andere Forscher die Geschwindigkeit des Abklingens prüften, fanden sie in großen Zügen *Becquerels* Befund bestätigt. Für einzelne Substanzen aber führten *Nichols* und *Merrit* die Gleichung

$$\sqrt{J} \cdot (a + bt) = 1$$

ein, welche die Verhältnisse gut wiedergibt.

Über die chemische Natur der Leuchtkörper hat man erst in neuerer Zeit einigen Aufschluß erhalten, nachdem *Lecoq de Boisbaudran* (1886) gezeigt hatte, daß reine Sulfide der alkalischen Erden fast gar nicht leuchten, diese Eigenschaft aber erhalten, wenn sie mit geringen Mengen von Schwermetallsalzen zusammengeschmolzen werden, daß also phosphoreszierende Stoffe nicht chemisch rein, sondern stets in geringem Maße verunreinigt sind. Die Menge der Verunreinigung, die das Optimum der Wirkung hervorruft, ist sehr klein, sie schwankt zwischen 0,01 % und 3 %. Gute Angaben, die zu besonders leuchtkräftigen Mischungen führen, rühren von *Lenard* und seinen Schülern her. Stets wird ein Erdalkalisulfid mit einem Schwermetallsalz und einem leichtschmelzenden Alkalisalz zusammengeschmolzen. Am hellsten sind die kupfer- und die wismuthaltigen Leuchtkörper.

Es scheint, daß die Verunreinigungen mit den Sulfiden feste Lösungen bilden, die um so kräftiger leuchten, je konzentrierter sie sind. Da die Löslichkeit aber augenscheinlich sehr gering ist, und ein Überschuß des aufgelösten Stoffes die Wirkung beeinträchtigt, so wird man die günstigsten Bedingungen bei einer übersättigten Lösung finden. Man muß demnach möglichst viel der Beimengung in der Schmelze auflösen und dann die Lösung rasch abkühlen, damit man die Ausscheidung des beigemengten Bestandteils verhindert. In welcher Weise aber die chemische Umsetzung der festen Lösung zu denken ist, durch welche das Leuchten hervorgebracht wird, liegt noch gänzlich im Dunkeln.

So viel ist jedenfalls sicher, daß wenn das Leuchten die Begleiterscheinung einer chemischen Umwandlung ist, daß dann nur eine völlig umkehrbare Reaktion in Betracht kommen kann, daß also die Belichtungsreaktion endothermisch verläuft, die Leuchtreaktion dagegen exoenergetisch, dem Massengesetz entsprechend. Jeder Intensität der Belichtung entspricht ein stationärer, an ein Gleichgewicht erinnernder Zustand, wie er bei der Umwandlung von Anthracen in Dianthracen beobachtet worden ist. Mit dieser Vermutung stimmt auch die Tatsache überein, daß jeder Lichtintensität eine Maximalintensität der Luminiszenz entspricht, die, wenn die chemische Theorie richtig ist, von der Gleichgewichts-

konzentration des endothermisch gebildeten Stoffes hervorgebracht wird.

Man hat in verschiedener Weise versucht, die Phosphoreszenz praktisch zu verwerten. Da eine Anzahl von Leuchtsteinen mehrere Stunden hindurch nachleuchten, so kann man sie nach *Balmains* (1877) Vorschlag dazu benutzen, Anstrichfarbe leuchtend zu machen. Diese Leuchtfarbe tut gute Dienste, wenn man mit ihr Gegenstände bestreicht, die man im Dunkeln greifen will, wie Streichholzbehälter, Klingelknöpfe, Schaltknöpfe für elektrisches Licht usw. Auch Zifferblätter von Uhren hat man damit leuchtend gemacht. Da aber die helle Strahlung nur kurze Zeit andauert, und später nur ein schwacher Schimmer wahrzunehmen ist, so hat sich diese Verwendung nicht eingebürgert.

Auch zu hübschen photographischen Spielereien hat man die phosphoreszierenden Substanzen benutzt. Wenn man mit Leuchtfarbe bestrichene Platten unter einem Negativ den Sonnenstrahlen aussetzt, so erhält man leuchtende Positive, die aber allmählich ihre Leuchtkraft einbüßen und schließlich ganz verschwinden. Diese Bilder sind nie ganz scharf, weil die leuchtenden Teilchen auch die nicht belichteten Nachbarteilchen zum Leuchten bringen, so daß feine Linien verschwimmen. Permanent leuchtende Bilder kann man mit Hilfe des Einstaubverfahrens herstellen, indem man mit Bichromat versetzte klebrige Substanzen wie Honig, Gummi usw. auf eine Platte streicht und unter einem Negativ belichtet. Die unbelichteten Stellen bleiben klebrig, so daß an ihnen phosphoreszierende Pulver, die man darüber stäubt, hängen bleiben. Diese Bilder haben den Vorzug, nach jeder Belichtung wieder von neuem zu leuchten. Dasselbe gilt auch von den Bildern, die man in der Weise herstellt, daß man auf Glas oder transparentem Papier erzeugte Diapositive auf der Rückseite mit Leuchtfarbe bestreicht. Wenn man nun diese Bilder in die Sonne legt oder einer anderen wirksamen Lichtquelle aussetzt, so erscheint das Bild leuchtend mit seinen Halbtönen, bei denen das Licht verschieden stark durchschimmert. Da der Schwefelgehalt der Leuchtfarbe Silberbilder angreift, so benutzt man besser Pigmentdrucke, die nicht verändert werden.

Praktischen Nutzen haben diese leuchtenden Bilder,

die man «Phosphorographien» nennt, bisher noch nicht gebracht.

Auch die Bemühungen, mit Hilfe phosphoreszierender Substanzen Photographien herzustellen, sind ohne Erfolg geblieben, schon allein deshalb, weil es praktischer ist, die Platte direkt in der Kamera zu belichten, als den Umweg über die Phosphoreszenzplatte zu nehmen. Denn der Energieverlust bei dieser Umwandlung beträgt mehr als 90 %, und meistens werden chemisch wirksamere Strahlen in unwirksamere verwandelt.[21] Auch konnten Platten mit phosphoreszierender Unterschicht, auf der sich die Bromsilberemulsion befindet[22], keinen Vorteil darbieten, weil bei der kurzen Belichtungsdauer und dem starken Absorptionsvermögen der Silberhaloidschicht die Leuchtfarbe gar nicht zum Phosphoreszieren gebracht wird.

Große Ähnlichkeit mit der Phosphoreszenz besitzt eine andere Luminiszenzerscheinung, die man Fluoreszenz nennt nach dem Fluorit, der diese Eigenschaft in hohem Maße besitzt. Während phosphoreszierende Stoffe ein Nachleuchten zeigen, wenn sie belichtet worden sind, leuchten fluoreszierende während des Belichtens in anderer Farbe, als sie das auftreffende Licht besitzt.

Die Fluoreszenz ist eine weitverbreitete Erscheinung. Zahlreiche Salze wie Platindoppelsalze, Uransalze, Farbstoffe im kristallisierten und gelösten Zustande, Alkaloide und viele ihrer Salze, Kohlenwasserstoffe in allen Formarten weisen sie auf. Aus allen Beobachtungen geht hervor, daß das Fluoreszenzlicht kein reflektiertes oder zerstreutes Licht ist, sondern daß es von den selbstleuchtenden Stoffen ausgeht. Im Gegensatz zu dem Phosphoreszenzlicht verschwindet es aber in demselben Augenblick, in dem die Belichtung aufhört. *Becquerel* stellte fest, daß wenn ein Nachleuchten stattfindet, dasselbe nicht länger als 0,0002 Sekunden dauern kann, und *Wiedemann* fand als Maximalwert einige Milliontel Sekunden. Von der Phosphoreszenz unterscheidet sich die Fluoreszenz auch dadurch, daß sie nur sehr wenig von der Temperatur abhängig ist.

Stokes (1852) erklärt die Erscheinung als durch die Eigenschwingungen der Moleküle hervorgebracht. Das aber ist keine Erklärung, sondern eine in der Ausdrucksweise der Molekularhypothese gegebene Umschreibung der

Tatsache, daß die Fluoreszenz auf einem Selbstleuchten der Substanzen beruht. Eine Erklärung liefert man nur dann, wenn man nachweist, daß die fragliche Erscheinung mit einem wohldefinierten Vorgang gewisse Analogien aufweist. In dieser Hinsicht ist die von *Lommel* gegebene Erklärung wertvoller, nach welcher die Fluoreszenz als Resonanzphänomen im Sinne der akustischen Resonanz aufgefaßt wird. *Wiedemann* und *Schmidt* geben eine chemische Erklärung, nach welcher durch das Belichten eine Modifikation A der leuchtenden Substanz in die Form B übergeht, die sich aber spontan mit großer Geschwindigkeit in A zurückverwandelt. Bei beiden Umwandlungen werden Lichtstrahlen ausgesandt, während bei der Phosphoreszenz nur der rückläufige Vorgang mit Strahlung verbunden ist. Sowohl die Resonanztheorie, die mit einigen Abänderungen von anderen Forschern, besonders *Kaufmann* (Auxochromtheorie) adoptiert wurde, als auch die chemische, die von *Voigt*, *Baly*, *Hewitt*, *Armstrong* u. a. modifiziert wurde, haben äußerst anregend auf die chemische Forschung eingewirkt, da man zu ergründen suchte, in welcher Weise die Fluoreszenz mit der Konstitution der fluoreszierenden Substanzen zusammenhängt. Für die Anhänger der Resonanztheorie war es wichtig, die Atomgruppen kennen zu lernen, welche von der Resonanz betroffen werden, für die Verteidiger der chemischen Theorie war es notwendig festzustellen, welcher Art die chemische Umwandlung während der Belichtung sein könne. Zweifellos kommen dabei in der Hauptsache Strukturänderungen in Betracht. Das Beobachtungsmaterial auf diesem Gebiet ist sehr groß, trotzdem hat man bisher nur wenige Anhaltspunkte für die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Konstitution aufgefunden.

Eine an die Fluoreszenz gemahnende Erscheinung ist der *Hallwachs*-Effekt, der darin besteht, daß unelektrische Leiter beim Belichten positive Ladung erhalten, während negativ geladene Leiter und Isolatoren ihre Ladung verlieren. Besonders stark zerstreuen die «neuen Strahlen» und ultraviolettes Licht, während sichtbares Licht nur in geringem Maße diese Wirkung ausübt. Von den Nichtleitern sind es besonders die fluoreszierenden Substanzen, von denen «lichtelektrische Ströme» ausgehen. Man kann also als Erklärung für diese Erscheinung

ebenso wie für die Fluoreszenz entweder Resonanz oder chemische Umwandlung annehmen, die unter Ausströmen von Elektronen vor sich geht.

Literatur zum fünften Teil.

Einleitung.

[1] *Le Bon:* C. r. **153**. 49. [1911].
[2] *Gibson:* Ph. Ch. **23**. 349. [1897].
[3] *Roloff:* Ph. Ch. **13**. 328. [1894].
[4] *Arrhenius:* Wien. Akad. Ber. **96**. 831. [1887].
[5] *Kohlrausch:* Ph. Ch. **33**. 257. [1900].
[6] *Eder:* Reaktionen der Chromsäure und Chromate auf organische Substanzen in ihrer Beziehung zur Photographie. [1878].
Lumière und *Seyewetz:* Z. wiss. Phot. **2**. 16. [1904]. **3**. 297. [1905].
[7] *Mayer:* Ph. Ch. **66**. 33. [1909].

§ 1.

[1] *Bunsen* und *Roscoe*: Pogg. Ann. **101**. 235. [1857].
[2] *Burgess* und *Chapman:* Soc. **89**. II. 1399. [1906].
[3] *Weigert:* Z. El. Ch. **14**. 591. [1908].
Lemoine: Ph. Ch. **14**. 712. [1894].
— C. r. 118. 525. [1894].
[4] *Plotnikow:* Photochemie. [1910]. 115.
[5] *Luther* und *Goldberg:* Ph. Ch. **56**. 43. [1906].
[6] *Spitalsky:* Z. a. Ch. **56**. 72. [1907].
Bredig: Bio. Z. **6**. 300. [1907].
[7] *Lemoine:* C. r. **120**. 441. [1895].
Benrath: J. pr. **80**. 283. [1909].
[8] *Benrath:* Ph. Ch. **73**. 115. [1910].
[9] *Benrath:* A. **382**. 222. [1911].
[10] *Lazareff:* W. (4). **24**. 661. [1907].
[11] *Bodenstein:* Ph. Ch. **22**. 23. [1897].
[12] *Meyer-Wilderman:* Ph. Ch. **42**. 257. [1903].
[13] *Plotnikow:* Ph. Ch. **58**. 214. [1907].
[14] *Goldberg:* Ph. Ch. **41**. 1. [1902].
[15] *Slator:* Ph. Ch. **45**. 513. [1903].
[16] *Luther* und *Goldberg:* Ph. Ch. **56**. 43. [1906].
[17] *Roloff:* Ph. Ch. **13**. 325. [1894].
Benrath: Ph. Ch. **74**. 115. [1910].
[18] *Luther* und *Plotnikow:* Ph. Ch. 61. 513. [1908].
[19] *Garten:* Gräfes Archiv f. Ophthalm. **59**. 112. [1906].
Bloch: C. r. soc. biol. **2**. 493. [1885].
Charpentier: Arch. d'ophthalm. **10**. 110. [1890].
Weiß und *Laqueur:* Beiträge zu Physiol. und Pathol. [1909]. 189.
[20] *Fröschel:* Wien. Akad. Ber. **117**. Febr. [1908]. **118**. Okt. [1909].
[21] *Federlin:* Ph. Ch. **41**. 565. [1902].
[22] *Weigert:* Z. El. Ch. **14**. 591. [1908].
[23] *Winther:* Z. wiss. Phot. **8**. 197. 237. [1910].
[24] *Kistiakowsky:* Ph. Ch. **35**. 431. [1900].

25 *Plotnikow:* Ph. Ch. **75**. 337. 385. **76**. 743. [1911].
Humbert: Journ. d. chim. et pharm. (3). **29**. 352. [1856].
Schuyten: C. [1900]. II. 1007.
Hardy und *Willcock:* Ph. Ch. **57**. 347. [1905].
26 *van Aubel:* Phys. Zeitschr. [1904]. 637.
27 *Schoorl* und *van den Berg:* Pharm. Weekblad. **42**. 297. [1905]. **43**. 2. 8. [1905].
28 *Benrath:* loc. cit. [9].
29 *Wittwer:* Pogg. Ann. **94**. 597. [1855].
Bunsen und *Roscoe:* Pogg. Ann. **96**. 373. [1855].
30 *Jakowkin:* Ph. Ch. **29**. 613. [1899].
31 *Klimenko* und *Pekatores:* B. **22**. 219. [1889].
Klimenko und *Rudnizky:* W. Beibl. **20**. 41. [1896].
32 *Wittwer:* Pogg. Ann. **97**. 304. [1855].
— A. Suppl. **4**. 63. [1865].

§ 2.

1 *Lazarew:* W. (4). **24**. 661. [1907].
Byk: Ph. Ch. **62**. 454. [1908]. B. **42**. 1145. [1909].
Weigert: B. **42**. 850. [1909].
2 *Pfeffer:* Pflanzenphysiologie. 2. Aufl. [1897]. I. 331.
Czapek: Biochemie der Pflanzen. [1905]. I. 497 ff.
3 *Simon:* W. **53**. 542. 1894].
4 *Coehn* und *Becker:* Ph. Ch. **70**. 85. [1909].
Coehn: Z. El. Ch **13**. 545. [1907].
5 *Baker:* Soc. **81**. 401. [1902].
6 *Thiele:* Z. Ang. **22**. 2472. [1909].
Coehn: B. **43**. 880. [1910].
7 *Trautz:* Naturf. **78**. 114. [1906].
8 *Coehn* und *Wassiljewa:* B. **42**. 3183. [1909].
9 *Meyer-Wilderman:* Ph. Ch. **42**. 257. [1903].
Weigert: W. **24**. 55. [1907].
Coehn und *Becker:* B. **43**. 130. [1910].
10 *Regener:* Berlin. Akad. Ber. [1904]. 1228.
Fischer und *Braehmer:* Phys. Z. **6**. 576. [1905].
Ruß: Z. El. Ch. **12**. 409. [1906].
11 *Berthelot:* C. r. **82**. 1360. [1876].
Pohl: W. **21**. 879. [1906].
Davies: Ph. Ch. **64**. 657. [1908].
12 *Fritzsche:* J. pr. **101**. 337. [1866]. **106**. 274. [1869].
Orndorff und *Cameron:* Ann. **17**. 658. [1893].
Luther und *Weigert:* Ph. Ch. **51**, 297. **53**. 385. [1905].
13 *Wigand:* Ph. Ch. **65**. 442. [1909]. **77**. 423. [1911].
14 *Amann:* Kolloidz. **8**. 11. 197. [1911].
15 *Luther:* Ph. Ch. **30**. 628. [1899].
Schwarzschild: Eders Jahrbuch [1899]. 459.
Leimbach: Z. f. wiss. Phot. **7**. 157. [1909].
Stark: W. [4]. **35**. 461. [1911].
16 *Marc:* Z. a. Ch. **37**. 459. [1903]. **48**. 394. [1905]. **50**. 446. [1906]. **53**. 298. [1907]. B. **39**. 698. [1907].
v. Schrott: Wien. Akad. Ber. **115**. (IIa). 1081. [1906].
17 *Stobbe:* A. **359**. 1. [1908].

[18] *Becquerel:* La Lumière. [1868].
[19] *Seebeck:* Goethes Farbenlehre.
[20] *Warnerke:* Phot. News. [1880]. 257.
Darwin: Phot. News. [1880]. 262.
Ives: Eders Jahrb. [1889]. 348.
[21] *Wiedemann:* Über Luminiszenz. [1901]. 24.
Mauvillin: Eders Jahrb. [1903]. 429.

Autorenverzeichnis zur Literaturangabe des fünften Teiles.

Sachregister.

C. F. Wintersche Buchdruckerei.


Digitized by Google


Digitized by Google